Stationäre Phasen mit $\equiv$Si – N = Bindung für die Flüssigkeitschromatographie

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

Otto-Ernst Brust

Saarbrücken
1972

STATIONÄRE PHASEN MIT ≡Si-N=BINDUNG FÜR DIE FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

Otto-Ernst Brust

Saarbrücken

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag des Kolloquiums: 8. September 1972
Dekan: Prof. Dr. R. Berger
Berichterstatter: Prof. Dr. I. Halász
Prof. Dr. M. Hanack

Meiner Familie gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND THEMATIK DER ARBEIT	7
2.	OBERFLÄCHENSTRUKTUR UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG DES SILICAGELS	9
3.	LITERATUR DER ≡Si-N= BINDUNG	14
3.1.	≡Si-N= Bindung an Festkörperoberflächen	14
3.2.	≡Si-N= Bindungen in Substanz	15
4.	DARSTELLUNG VON SILICAGELDERIVATEN MIT ≡Si-N= BINDUNG	17
4.1.	Theoretische Überlegungen	17
4.2.	Präparation von Silicagelderivaten mit ≡Si-N= Bindung	23
4.2.1.	Träger	23
4.2.2.	Chlorierung des Silicagels	23
4.2.3.	Reaktion der ≡Si-Cl -Gruppen mit Aminen	24
4.2.4.	Reaktion der ≡Si-Cl -Gruppen mit funktionelle Gruppen enthaltenden Aminoderivaten	25
4.2.5.	Reaktion der mit Diaminen modifizierten Silicagelderivate mit Aldehyden und Ketonen	25
4.2.6.	Modifizierung der an die Oberfläche gebundenen Äthylen-diaminmolekel mit substituierten Alkyl- bzw. Arylhalogeniden	26
4.3.	Analysenergebnisse - Eigenschaften der Phasen	27
4.3.1.	Tabellen der Umsetzungen und deren Analysenergebnisse	27
4.3.2.	Hydrolysestabilität, Temperaturstabilität	31
4.4.	Diskussion der dargestellten Phasen	34
5.	MESSGRÖSSEN UND MESSMETHODEN	40
5.1.	Meßgrößen	40
5.2.	Apparatur	41
5.3.	Kolonnenbereitung	42
5.4.	Bestimmung der Meßgrößen	43

6.	TABELLEN UND $h/\sqrt{u}$ -KURVEN	45
7.	DISKUSSION DER FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHISCHEN ERGEBNISSE	150
7.1.	Relative Retentionen	150
7.2.	Bandenverbreiterung	168
8.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	171
9.	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	173
10.	LITERATURVERZEICHNIS	174

1. EINLEITUNG UND THEMATIK DER ARBEIT

Anorganische poröse Adsorbentien verwendet man unter anderem als stationäre Phasen zur Durchführung von Trennungen in der Gas- und Flüssigkeitschromatographie. Trennwirkung und schnelle Analysenzeit einer Kolonne sind weitgehend abhängig von der Struktur und Beschaffenheit der stationären Phase. Da sich die reinen Festkörper, bedingt durch ihre mechanische Beschaffenheit und ihre hohe Aktivität, zu chromatographischen Trennungen nur bedingt eignen, modifiziert bzw. desaktiviert man deren Oberfläche auf die unterschiedlichste Weise. Dies geschieht z.B. durch Reaktion der oberflächenständigen Hydroxylgruppen mit geeigneten, meist organischen Reagenzien. Während auf diesem Wege eine Vielfalt von für die Gaschromatographie geeigneten stationären Phasen zugänglich sind, genügen diese weniger gut den Anforderungen in der schnellen Flüssigkeitschromatographie (LC).

In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob durch Modifizierung der Oberfläche des Silicagels mit chemisch gebundenen, funktionelle Gruppen enthaltenden organischen Gruppierungen dessen Aktivität so beeinflußt werden kann, daß die so erhaltenen stationären Phasen für die LC geeignete Sorptionseigenschaften aufweisen.

Zu diesem Zweck sollen in dieser Arbeit die oberflächenständigen sauren Silanolgruppen des Silicagels durch ≡Si-Cl -Gruppen ausgetauscht und diese mit verschiedenen Aminen und funktionelle Gruppen ($-SO_3H$, -COOH, -CN, $-NO_2$) enthaltende Aminoderivaten zur Umsetzung gebracht werden; andererseits soll versucht werden, durch weitere geeignete Reaktionen an schon mit entsprechenden Aminoderivaten modifiziertem Silicagel organische Molekel mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen einzuführen. Die resultierende ≡Si-N= -Bindung ist auf Hydrolyse- und Temperaturstabilität zu untersuchen.

Die flüssigkeitschromatographischen Messungen sollen mit drei sich in ihrer Polarität unterscheidenden mobilen Phasen durchgeführt werden. Durch Vergleich der für jede stationäre Phase ermittelten Kapazitätsverhältnisse (k'-Werte) für Probesubstanzen unterschiedlichster Struktur und der daraus errechneten relativen Retentionen (r_{12}) kann einerseits der Einfluß der an der Oberfläche chemisch gebundenen organischen Gruppierung untersucht werden, andererseits gewinnt man eine Aussage über den Einfluß der mobilen Phase auf die Trenneigenschaften. Durch Bestimmung der für jede Kolonne und damit stationären Phase charakteristischen Massentransportgeschwindigkeiten (C-Terme) ausgewählter Probesubstanzen aus den entsprechenden $h/\sqrt{u}$ -Kurven ist eine Aussage über den Massentransport in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Oberfläche der stationären Phase möglich.

2. OBERFLÄCHENSTRUKTUR UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG DES SILICAGELS

Die Eignung anorganischer poröser Körper wie z.B. Aluminiumoxid (Al_2O_3), Titandioxid (TiO_2) und bevorzugt des in neun kristallinen und mehreren amorphen Formen vorkommenden Siliciumdioxids (SiO_2) als Adsorbentien in der Chromatographie ist in umfassender Weise untersucht und beschrieben worden (1).

An dieser Stelle sollen am Beispiel des Silicagels, einer amorphen Form des SiO_2, die Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung und der damit einhergehenden Konsequenzen für die Verwendung der resultierenden Produkte als stationäre Phasen in der Chromatographie aufgezeigt werden.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften und damit das chromatographische Verhalten des Silicagels werden durch seine Porenstruktur, Teilchenform und -größe einerseits und die an seiner Oberfläche vorliegende chemische Konstitution andererseits bestimmt. Porenstruktur und chemische Struktur lassen sich in weiten Grenzen in einem für die Chromatographie erwünschten Sinn variabel gestalten, so daß durch Oberflächenmodifizierung allgemein eine große Auswahl von analytische Trennungen bewirkende Phasen zugänglich sind.

Wie in Kapitel 1. angedeutet, ist Silicagel als unmodifizierter nackter Festkörper zur Bewältigung chromatographischer Probleme aufgrund seiner in der chemischen Oberflächenkonstitution begründeten hohen Aktivität als stationäre Phase nur begrenzt geeignet.

Verantwortlich hierfür sind sowohl die Silanolgruppen (2), die die freien Valenzen der koordinativ ungesättigten Si-Atome in der Silicageloberfläche absättigen, als auch die durch Kondensation der Silanolgruppen gebildeten Siloxanbrücken. Diese die Sorption der Probemolekel bestimmenden Gruppierungen sind in ihrem energetischen Verhalten keineswegs gleichwertig (3). So ist die Basizität des Siloxansauerstoffs so weit verringert, daß die Neigung der Siloxangruppen, Wasserstoff-Brückenbindungen einzugehen, im Gegensatz zu den Silanolgruppen nicht mehr gegeben ist. Während nur wenige Reaktionen der Siloxangruppen beschrieben sind, bieten die Silanolgruppen unter Austausch der sauren Protonen bzw. der Hydroxylgruppe Zentren, um die Konstitution der Silicageloberfläche durch chemische Reaktionen zu verändern. Da die Sorption von der energetisch wirksameren der beiden Gruppierungen bestimmt wird, erhält man bei der Sorption besonders polarer bzw. polarisierbarer Probemolekel größere Energiewerte auf Silanolgruppen. Hieraus läßt sich folgern, daß nacktes Silicagel als stationäre Phase in der Chromatographie für Mehrfachbindungen, Heterofunktionen usw. enthaltende Probemolekel aufgrund der resultierenden asymmetrischen Peaks, der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Probemenge etc. ungeeignet ist.

Mit Hilfe geeigneter Oberflächenmodifizierung des Silicagels ist es möglich, den in der Chromatographie störenden Einfluß der Siloxan- und Silanolgruppen zurückzudrängen oder vollständig zu beseitigen und für spezielle Trennprobleme stationäre Phasen mit völlig vom unmodifizierten Festkörper abweichenden Eigenschaften zu bereiten. Das chromatographische Verhalten wird somit nicht mehr allein durch die chemische Konstitution des nun als Träger fungierenden Festkörpers bestimmt, sondern die die Oberfläche modifizierenden, meist organischen Gruppierungen werden je nach chemischer Konstitution, sterischer Anordnung auf der Oberfläche und Bedeckungsgrad zu einem Teil oder völlig die Sorptionseigenschaften beeinflussen.

Die einfachste Modifizierung der Silicageloberfläche beruht auf der Kondensationsreaktion der Silanolgruppen zu Siloxanbrücken durch Erhitzen. Bei Temperaturen bis zu 200°C wird das auf der Oberfläche aufgrund ihres hydrophilen Charakters adsorbierte Wasser (Kapillar- und Adsorptionswasser) desorbiert, während bei höheren Temperaturen Bildung von Siloxanbrücken beginnt (4), (5), die sich bis 450°C reversibel, bei höheren Temperaturen einigermaßen irreversibel gestalten läßt.

Wie in diesem Kapitel schon angedeutet, sind die Reaktionsmöglichkeiten der Siloxanbrücken äußerst begrenzt; durch nucleophilen Angriff von OH^- -Ionen oder lithiumorganischen Verbindungen sind die stabilen ≡Si-O-Si≡ Bindungen zu lösen (1).

Die eigentliche Modifizierungsmöglichkeit der Silicageloberfläche wird jedoch durch die Existenz der Silanolgruppen bestimmt. Sie verfügen über saure Protonen, deren Nachweis durch Titration mit Na_2CO_3-Lösung, Adsorption von Methylrot aus benzolischer Lösung (6), Adsorption fluoreszenzfähiger Farbstoffe, z.B. Rhodamin (7), Bestimmung des aktiven Wasserstoffs mit CH_3Li oder CH_3MgJ nach Zerewitinoff und Deuteriumaustausch mit D_2O erbracht werden kann (1). Die hier erwähnten, auf chemischen Oberflächenreaktionen beruhenden qualitativen und quantitativen Verfahren zur Bestimmung der Silanolgruppen haben jedoch den Nachteil, nicht ohne Veränderungen der Oberfläche oder des Kondensationsgrades abzulaufen, bzw. einen je nach chemischer Methode mehr oder weniger großen Anteil der vorhandenen Hydroxylgruppen unerfaßt zu lassen. Ohne Veränderungen des Festkörpers läßt sich der qualitative und quantitative Nachweis durch infrarotspektroskopische Methoden vornehmen (8), (9).

Die Reaktionsmöglichkeiten der oberflächenständigen Silanolgruppen beruhen auf der Austauschbarkeit der beweglichen Protonen durch die verschiedensten, meist organischen Reagenzien unter Bildung von ≡Si-O-C≡ Bindungen oder der Substitution der Silanolgruppen durch entsprechende Gruppierungen unter Bildung der ≡Si-C≡ Bindung. Diese beiden grundsätzlichen Reaktionstypen wurden in der Literatur in eingehender Weise beschrieben (10), (11).

An dieser Stelle seien nur die wichtigsten Oberflächenreaktionen an Silicagel kurz angedeutet.

Analog der Bildung eines Säurechlorids läßt sich die Silicageloberfläche mit Thionylchlorid unter Bildung reaktiver, leicht hydrolisierbarer ≡Si-Cl -Gruppen chlorieren (12),(13), die sich ihrerseits leicht durch Umsetzung mit lithiumorganischen Verbindungen wie LiC_6H_5 und LiC_4H_9 oder durch Friedel-Crafts-Reaktion mit $C_6H_6(AlCl_3)$ und Grignard-Reaktion mit C_4H_9MgBr in hydrolysestabile organische Derivate des Silicagels mit oberflächenständigen ≡Si-Phenyl- und ≡Si-Butyl-Gruppen (14) bzw. durch Reaktion mit Alkoholen in Alkoxygruppen überführen lassen (14),(15).

Weitere Reaktionsmöglichkeiten der Silanolgruppen werden durch die einstufige Veresterung mit Alkanolen bzw. Phenolen (1),(14),(16), mit Alkenen im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen (1),(12) und mit Diazomethan (17) repräsentiert. Breiten Raum nehmen die Untersuchungen über die Silanisierungsreaktionen der Silanolgruppen mit Aryl- und Alkylchlorsilanen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ein (14),(15),(18),(19),(20),(21),(22). Arbeitet man unter geeigneten Bedingungen, so lassen sich durch Polymerisationsreaktionen Quervernetzungen zwischen den chemisch gebundenen Silylresten darstellen (20),(23). Bei Verwendung von Phenylchlorsilanen als Reagens und nachfolgender Sulfonierung des Phenylkerns sind stationäre Phasen mit Ionenaustauscherqualitäten darstellbar (24).

Abschließend sei die nicht auf chemischer Bindung zwischen organischem Reagens und Oberflächenatomen basierende sondern auf Adsorptionskräften beruhende Modifizierungsmöglichkeit des Silicagels erwähnt. Die Oberflächenmodifizierung wird in diesem Fall nicht durch chemische Reaktion der Silanolgruppen mit organischen Verbindungen bedingt, sondern durch Adsorption einer flüssigen organischen Substanz (z.B. Polyäthylenglycole) an der Oberfläche des Festkörpers (25).

Gas- und flüssigkeitschromatographische Untersuchungen über die mit Hilfe der bisher angedeuteten Modifizierungsmöglichkeiten der Silicageloberfläche dargestellten Phasen haben bewiesen, daß die Oberflächeneigenschaften eines Festkörpers durch die Wahl des entsprechenden Modifizierungsreagens in einem für die Chromatographie günstigen Sinn beeinflußt werden können (15),(26),(27). Im Bereich der LC wird die Wahl des Eluenten bezüglich seiner Polarität vom Bindungscharakter bzw. der chemischen Konstitution der an die Oberfläche chemisch gebundenen oder adsorbierten Molekel bestimmt, da die mobile Phase einerseits mit der aufgebrachten stationären Phase, andererseits mit den unumgesetzten Silanolgruppen der Festkörperoberfläche je nach ihrer Polarität in Wechselwirkung zu treten vermag.

3. LITERATUR DER ≡Si-N= BINDUNG

3.1. ≡Si-N= Bindung an Festkörperoberflächen

Wie in der Einleitung erwähnt, soll in dieser Arbeit versucht werden, durch Reaktionen an der Oberfläche des Silicagels mit Aminen und funktionelle Gruppen enthaltenden Aminoderivaten unter Bindungsknüpfung zwischen den Si-Atomen der Oberfläche und N-Atomen der Aminofunktionen der eingesetzten Reagenzien stationäre Phasen für die LC darzustellen.

Oberflächenmodifizierungen mit Aminen sind am Beispiel eines Alumosilicates in der Literatur beschrieben. Die am Montmorillonit vorgenommenen Umsetzungen basieren nun einerseits auf dem Austausch der Kationen, andererseits auf der Reaktion der oberflächenständigen OH^- -Gruppen. So ist der Austausch der Kationen (Na, Ca) gegen Amine (z.B. quarternäre Ammoniumsalze) unterschiedlicher Konstitution unter Erhalt einer ionischen Bindung zwischen der Tonoberfläche und den entsprechenden organischen Reagenzien gelungen und in der Literatur mehrfach beschrieben (28),(29),(30).

Weiterhin gelang es Deuel, durch Reaktion von chloriertem Montmorillonit bzw. des Montmorillonitäthylesters mit Äthylendiamin das entsprechende Montmorillonitderivat mit ≡Si-N= Bindung darzustellen (31).

Versuche, die chlorierte bzw. veresterte Aerosiloberfläche unter Bildung von ≡Si-N= Bindungen zu modifizieren, sind mit unterschiedlichem Erfolg durchgeführt worden (12),(32). So blieben Umsetzungen der ≡Si-Cl -Gruppen mit Dimethylamin oder Methylanilin erfolglos (12),(33), während die Reaktion des chlorierten Festkörpers mit Ammoniak zur Bildung von oberflächenständigen $\equiv Si-NH_2$ -Gruppen führte (12),(34).

3.2. ≡Si-N= Bindungen in Substanz

Bei den Versuchen, die Oberfläche eines Festkörpers durch chemische Reaktionen zu verändern, werden im allgemeinen die Darstellungsmethoden der entsprechenden Monomeren auf die Oberfläche übertragen und ihren Verhältnissen angepaßt. Verbindungen mit ≡Si-N= Bindung lassen sich normalerweise nicht durch Umsetzung von Silanolen und Aminen unter Reaktion der Silanolgruppen mit der Aminofunktion isolieren (35). Bei ihrer Darstellung bedient man sich hauptsächlich organosubstituierter Silylderivate mit ≡Si-Halogen bzw. ≡Si-H -Bindungen. Präparationsmethoden solcher Verbindungen und deren Eigenschaften sind in der Literatur zusammenfassend beschrieben (36),(37),(38). Nachfolgend soll auf die die ≡Si-N= Bindung charakterisierenden Merkmale eingegangen werden.

Die wichtigste Methode, Silylamine, Silazane etc. darzustellen, besteht in der Reaktion von Mono-, Di-, Tri- und Tetrahalogensilanen mit Ammoniak und Aminen in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels (Benzol, Diäthyläther). Reaktionstyp und damit die chemische Struktur der resultierenden Komponenten und Umsetzungsgrad sind abhängig von der chemischen Konstitution der die Si-Atome substituierenden organischen Reste und dem Charakter des Amins. Die Reaktivität der Halogensilane bezüglich der Umsetzung mit Ammoniak und Aminen ist mit deren Verhalten bei der Hydrolyse vergleichbar, und nimmt in folgender Reihenfolge ab: J > Br > Cl > F. Aus praktischen Gründen ist die Verwendung der Chlorsilane jedoch am gebräuchlichsten. Außerdem können Derivate mit ≡Si-N= Bindungen aus Alkoxysilanen mit Ammoniak und Aminen in einer den Alkyl- bzw. Arylchlorsilanen entsprechenden Weise umgesetzt werden (39),(40). Weiterhin gelingt es, Aminosilane durch Umaminierung darzustellen, indem man die die Aminosilankomponente substituierende Aminofunktion gegen Amine mit höherem Siedepunkt austauscht (41).

Im folgenden soll auf einige die Eigenschaften der ≡Si-N= Bindung charakterisierende Reaktionen eingegangen werden.

Silylamine sind mit den OH^- -Gruppen von Alkoholen und Silanolen bezüglich Reaktionsverlauf je nach chemischer Konstitution der Silylkomponenten bzw. Struktur und Acidität der Alkohole zu den entsprechenden Alkoxysilanen und Disiloxanen umsetzbar. Die Fähigkeit der Silylamine zur Alkoholyse wird um so geringer, je voluminöser die Organosubstituenten am Si-Atom bzw. am N-Atom der Silylaminmolekel sind. Wird die Reaktion der ≡Si-N= Komponenten mit einem Alkohol/Wasser - Gemisch vorgenommen, so bildet sich unter Hydrolyse der ≡Si-N= Bindung das entsprechende Silanol als Endprodukt. Die ≡Si-N= Bindung ist folglich in Derivaten mit $\equiv Si-NH_2$ bzw. ≡Si-NH-Si≡ -Gruppen durch Wasser unter Bildung von ≡Si-OH -Gruppen und/oder ≡Si-O-Si≡ -Brücken und Rückbildung der entsprechenden Amine bzw. Ammoniak spaltbar. Die Neigung zur Hydrolyse ist jedoch wesentlich geringer als bei der ≡Si-Halogen - bzw. ≡Si-O-C≡ -Bindung. Für den Verlauf der Hydrolyse sind sowohl die Eigenschaften des die Hydrolyse bedingenden wässrigen Systems (pH-Wert etc.) als auch sterische Faktoren bezüglich der Substituenten des Si- bzw. N-Atoms der ≡Si-N= Komponenten entscheidend. Während die Spaltung der ≡Si-N= Bindung durch Säurezusätze gefördert wird, nimmt die Hydrolyseempfindlichkeit mit zunehmender sterischer Hinderung der Silylamin- bzw. Silazanmolekel ab.
In Verbindungen vom Typ $(CH_3)_3SiNHCOCH_3$, die Gruppen mit elektronenanziehenden Eigenschaften in Nachbarschaftsstellung zur ≡Si-N= Bindung besitzen, ist die Hydrolysefähigkeit begünstigt.

Durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff läßt sich die ≡Si-N= Bindung in die entsprechende ≡Si-Halogen -Bindung umwandeln.

4. DARSTELLUNG VON SILICAGELDERIVATEN MIT ≡Si-N= BINDUNG

4.1. Theoretische Überlegungen

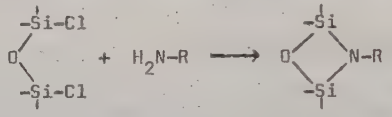
Inhalt dieses Kapitels sollen Betrachtungen über Faktoren sein, die bei der Umsetzung von Silicagel mit Aminen und Aminoderivaten zu beachten sind: Vorbehandlung des Trägers, Auswahl der Aminokomponenten, weitere Reaktionen an bereits oberflächenständigen Gruppierungen, resultierend aus der Modifizierung der Silicageloberfläche mit Aminen, mit dem Ziel der Einführung funktioneller Gruppen, Hydrolyse- bzw. Temperaturstabilität der auf diese Weise dargestellten Phasen.

Wie in Kapitel 3.2. erwähnt, ist die Hydrolyseempfindlichkeit der ≡Si-N= Komponenten in starkem Maße vom sterischen Bau bzw. der Anordnung der funktionellen Gruppen im Molekül abhängig. Dies sollte bei der Darstellung der entsprechenden Silicagelderivate beachtet werden, um somit der Forderung der LC nach hydrolysestabilen stationären Phasen gerecht zu werden.

Die Modifizierung der Silicageloberfläche mit dem Ziel der Verminderung der in der Chromatographie störenden aktiven Sorptionszentren (Silanol- bzw. Siloxangruppen) sollte nicht nur mit aliphatischen bzw. aromatischen Aminen untersucht werden, sondern auch unter Verwendung von Aminen mit funktionellen Gruppen, um so neue Sorptionszentren für organische Probemolekel zu schaffen.

Wie bereits angeführt, gelingt die direkte Umsetzung von Aminen mit Silanolgruppen nicht; deshalb müssen die Silanolgruppen an der Oberfläche mit Thionylchlorid in bekannter Weise in ≡Si-Cl -Gruppen übergeführt werden. Für die primär folgenden Umsetzungen der ≡Si-Cl -Gruppen des Silicagels mit Aminen muß untersucht werden, ob aus theoretischen Überlegungen erwartete Unterschiede bezüglich der Reaktivität der ≡Si-Cl -Gruppen gegenüber verschieden substituierten primären und sekundären aliphatischen bzw. aromatischen Aminen aufgrund deren Basizitätsunterschiede bzw. sterischer Momente in Abhängigkeit von Art und Anzahl der Substituenten bestehen.

Bifunktionelle Reaktionen primärer Amine mit ≡Si-Cl -Gruppen der Oberfläche sollen unberücksichtigt bleiben:



Aliphatische Amine, besonders die stärker basischen sekundären aliphatischen Amine, sollten für die Reaktion mit ≡Si-Cl -Gruppen hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit und Hydrolysestabilität der resultierenden ≡Si-NHR - bzw. ≡Si-NR_2 -Bindungen geeigneter sein als die allgemein schwächer basischen aromatischen Amine, da letztere aufgrund der geringeren Basizität einerseits eine verringerte Reaktivität, andererseits aus dem gleichen Grund die resultierenden oberflächenständigen Gruppen ein gegen Hydrolyse empfindlicheres Verhalten aufweisen sollten.

Um Molekel mit funktionellen Gruppen an die Silicageloberfläche zu binden ist es zunächst aus praktischen Gründen zweckmäßig, Aminoderivate mit den entsprechenden Gruppen in einem Reaktionsschritt mit den ≡Si-Cl -Gruppen umzusetzen. Bei der Auswahl entsprechender Komponenten sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Es sollten Verbindungen unterschiedlicher chemischer Konstitution als Reagens erprobt werden, um den Einfluß der elektronenanziehenden funktionellen Gruppen auf die Stabilität der ≡Si-N= -Bindung in Abhängigkeit vom Bau der an die Oberfläche gebundenen Molekel (aromatisches bzw. aliphatisches System, Anzahl $-CH_2-$ -Gruppen zwischen ≡Si-N= Bindung und funktioneller Gruppe) untersuchen zu können.
2. Da der Einfluß der funktionellen Gruppen in der LC zu untersuchen ist, sollten einige der als Reagenzien eingesetzten Komponenten keine Unterschiede in ihrer chemischen Konfiguration aufweisen.

Aufgrund dieser Überlegungen sind folgende Verbindungen allgemeiner Struktur denkbar:

$H_2N-(CH_2)_n-X$ n = 1, 2, 3...
$H_2N-C_6H_4-X$ X = -COR, -COOH, -CN, $-SO_3H$, $-NO_2$
$H_2N-(CH_2)_n-C_6H_4-X$ etc.

Beschränkungen gelten für einige dieser Verbindungen, da diese nur schwierig bzw. überhaupt nicht darstellbar sind, oder wegen ihrer Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, die mit Rücksicht auf die leicht hydrolisierbare ≡Si-Cl -Bindung verwendet werden müssen. Daher werden nach diesem Darstellungsverfahren die entsprechenden stationären Phasen nur begrenzt zugänglich sein, und man wird auf weitere Methoden, die Silicageloberfläche in geforderter Weise zu modifizieren, angewiesen sein.

Als Aminokomponenten geeignet erscheinen Verbindungen, die außer der Aminogruppe eine andere substituierbare bzw. reaktionsfähige Gruppe enthalten:

$H_2N-(CH_2)_n-X$ etc. $\quad n = 1, 2, 3...$

X = Halogen, $-NH_2$, $-CHO$, $-COR$

Dabei sollte die funktionelle Gruppe X nicht mit den ≡Si-Cl -Gruppen reagieren. Nach Reaktion der Aminogruppe von Verbindungen dieses Typs mit den oberflächenständigen ≡Si-Cl -Gruppen sollten die daraus resultierenden Molekel in folgender Weise modifizierbar sein:

1) $\equiv Si-NH-(R)_n-Halogen + NH_2-(R)_n-X$ $\quad X = -CN, -COOH, -COR,$

2) $\equiv Si-NH-(R)_n-CHO + NH_2-(R)_n-X$ $\quad -SO_3H, -NO_2$

3) a $\equiv Si-NH-(R)_n-NH_2 + Halogen-(R)_n-X$

b " $+ OHC-(R)_n-X$ $\quad R = CH_2, C_6H_4$

c " $+ CH_2=CH-(R)_n-X$

Die unter 1) und 2) angegebenen Methoden erscheinen aus Mangel an einsetzbaren, durch Halogen, Aldehyd bzw. Ketofunktionen substituierten Aminoderivaten wenig geeignet. So sind die Aminoalkylhalogenide im allgemeinen in Form ihrer Hydrohalogenide beständig und deshalb für Methode 1) nicht verwendbar. Auch Aminoaldehyde- bzw. -ketone scheiden wegen ihrer Unbeständigkeit aus.

Die unter 3) a-c vorgeschlagenen Modifizierungsmöglichkeiten der bereits an die Oberfläche chemisch gebundenen Diaminomolekel erscheinen bezüglich der Vielfalt an einsetzbaren Reaktionskomponenten geeigneter, der Zielsetzung dieser Arbeit entsprechende stationäre Phasen darzustellen.

Deshalb soll kurz auf die unter 3) a-c angegebenen Reaktionsmöglichkeiten eingegangen werden. Der erste Schritt besteht in der Reaktion des chlorierten Silicagels mit einem Diamin $\equiv Si\text{-}Cl + NH_2\text{-}(R)_n\text{-}NH_2 \longrightarrow \equiv Si\text{-}NH\text{-}(R)_n\text{-}NH_2 + HCl$, wobei Reaktion der zweiten Aminogruppe mit $\equiv Si\text{-}Cl$ -Gruppen unberücksichtigt bleiben soll.
Der Einfluß der Kettenlänge bei Verwendung von aliphatischen Diaminen hinsichtlich Umsetzungsgrad bzw. Oberflächenplatzbedarf und Beständigkeit der resultierenden oberflächenständigen Molekel ist zu untersuchen.

Die H-Atome der primären endständigen Aminogruppe der an die Oberfläche gebundenen Diaminmolekel sollten nach den Methoden 3) a und b zum partiellen bzw. vollständigen elektrophilen Austausch und zur Reaktion mit Aldehyd- bzw. Ketogruppen befähigt sein; jedoch ist auch die Substitution des H-Atoms der sekundären, an das Si-Atom gebundenen Aminogruppe bzw. ein Angriff dieser gesamten Gruppierung durch die eingesetzten Reagenzien denkbar. Diese Mechanismen sollen jedoch vernachlässigt werden.

3) a repräsentiert die elektrophile Alkylierungsreaktion primärer bzw. sekundärer Aminofunktionen mit entsprechend substituierten Alkyl- bzw. Arylhalogeniden. Die unter 3) b vorgeschlagene Methode bedient sich der Einführung funktioneller Gruppen durch Umsetzung der als Lewis-Base fungierenden $\equiv Si\text{-}NH\text{-}(R)_n\text{-}NH_2$ -Molekel mit entsprechend substituierten Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) unter Bildung von Schiffschen Basen. Die Reaktion der $\equiv Si\text{-}NH$- -Gruppen mit Aldehyden unter Bildung von Enaminen entsprechend der Umsetzung sekundärer Amine mit entsprechenden Carbonylverbindungen sollte durch die Wahl substituierter aromatischer Carbonylverbindungen vom Typ des Benzaldehyds, deren Additionsreaktion zweier oberflächenständiger $\equiv Si\text{-}NH$- -Gruppen unter Bildung von Aminalen aus sterischen Gründen unwahrscheinlich erscheint, ausgeschlossen werden.

Bei Verwendung von Ketonen gelten ähnliche Überlegungen. Für 1,3-Diketone kann jedoch die Bildung von Enaminen keineswegs ausgeschlossen werden.

Die unter 3) c angegebene Reaktionsmöglichkeit, Addition der Aminofunktion an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, erscheint zur Darstellung von stationären Phasen mit funktionellen Gruppen geeignet; sie weist jedoch im Vergleich zu den Methoden 3) a und b Nachteile für die ≡Si-N= Bindung auf, die aus den Reaktionsbedingungen, je nach eingesetzter Komponente (Aktivierung der Base bzw. der vinylogen Carbonylverbindung durch Alkalien bzw. Säuren, polaren Lösungsmitteln, etc.) resultieren.

Es erscheint wenig aussichtsreich, analoge, aus den Modifizierungsvorschlägen 3) a-c resultierende oberflächenständige Gruppierungen in einem Reaktionsschritt an die chlorierte Silicageloberfläche zu binden. Die Bindungsmöglichkeit derartiger Komponenten an die Oberfläche des Silicagels ist nur dann gewährleistet, wenn nur eine Aminofunktion der Diaminkomponenten unter Alkylierung bzw. Bildung Schiffscher Basen modifiziert wird; die zweite Aminogruppe müßte folglich durch Acylierung bzw. Benzylierung zuvor blockiert werden. Die zur Rückbildung der freien Aminogruppe geeigneten Methoden, z.B. Hydrolyse bzw. Hydrierung der entsprechenden Gruppierung, greifen jedoch auch die durch Reaktion der zweiten Aminogruppe in die Molekel eingeführten funktionellen Gruppen unter deren chemischer Veränderung bzw. Abspaltung an.

Da somit eine große Anzahl entsprechender Verbindungen nicht darstellbar sind und dieses Verfahren folglich keine allgemeine Methode bedeutet, Molekel mit funktionellen Gruppen an die Oberfläche des Silicagels zu binden, soll auf diesen Weg verzichtet werden.

Für alle bisher erwogenen Umsetzungen gilt die Voraussetzung, daß keine Quervernetzungen zwischen den an die Oberfläche chemisch gebundenen Molekeln eintreten, sondern daß sie unter Erhalt monomerer oberflächenständiger Gruppierungen ablaufen. Die Abhängigkeit des jeweiligen Reaktionsverlaufs von unterschiedlichen Reaktionszeiten, Reaktionstemperaturen, Lösungsmitteln etc., ist zu untersuchen.

Während der qualitative und quantitative Nachweis der oberflächenständigen ≡Si-Cl -Gruppen sich durch Titration nach deren Hydrolyse bzw. aus der Elementaranalyse relativ leicht gestaltet, ist die Bestimmung der an die Oberfläche gebundenen Aminoderivate wesentlich erschwert; die aus der organischen Chemie bekannten Nachweisreaktionen bzw. UV- und IR-spektroskopische Methoden lassen sich nicht ohne weiteres auf die Oberfläche übertragen. Ein Grund hierfür liegt in dem störenden Einfluß unumgesetzter Silanolgruppen.

Einen Anhaltspunkt bezüglich des quantitativen Verlaufs der Oberflächenreaktionen erhält man durch die Fähigkeit der Silanolgruppen, Methylrot aus benzolischer Lösung zu adsorbieren (6). Bei erfolgreicher Umsetzung der ≡Si-Cl -Gruppen mit Aminen müßte eine von der tiefroten Färbung nackten Silicagels abweichende Farbintensität bzw. ein Farbumschlag nach Gelb in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und Art der an die Aminokomponente gebundenen funktionellen Gruppe auftreten. Die quantitative Bestimmung der oberflächenständigen Molekel wird durch die aus der Elementaranalyse für C und N erhaltenen Prozentwerte vorgenommen.

Zur Untersuchung der Bedingungen, unter denen Hydrolyse eintritt, behandelt man die Phasen verschieden lang und bei unterschiedlichen Temperaturen mit Wasser bzw. Pufferlösungen verschiedener pH-Werte oder mit Salzsäure bzw. Natronlauge unterschiedlicher Normalität. Zum Nachweis der vom Träger abgelösten Molekel eignen sich spektrometrische Methoden; der quantitative Verlauf der Abspaltung chemisch gebundener Komponenten unter Rückbildung von Silanolgruppen kann mit Hilfe der Methylrotadsorption des Festkörpers näherungsweise untersucht werden. Weiterer Aufschluß läßt sich durch Bestimmung der Prozentwerte für C und N gewinnen.

4.2. Präparation von Silicagelderivaten mit ≡Si-N= Bindung

4.2.1. Träger

Alle Umsetzungen wurden an der Oberfläche von Silicagel als Unterlage vorgenommen. Das am Institut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase in Bratislava hergestellte Kieselgel (42) verfügt über folgende, seine Porenstruktur charakterisierende Daten (43):

spezifische Oberfläche	Gesamtporenvolumen	mittlerer Porendurchmesser
370 (m^2/g)	0,74 (ml/g)	80 (Å)

Die Umsetzungen an der Silicageloberfläche können normalerweise nicht ohne Vorbehandlung des Trägers vorgenommen werden, da die aus dem Herstellungsprozeß herrührenden Fremdionen die Umsetzungen der Silanolgruppen störend beeinflussen können. Derartige Vorbehandlung von Unterlagen ist in der Literatur eingehend beschrieben (10).

Nach Aussieben der entsprechenden Fraktion (Teilchengröße 56-90 µ) wurde das Kieselgel ca. 2 Stunden mit 2 nHCl gekocht, danach säurefrei gewaschen und bei 200 °C ca. 12 Stunden getrocknet.

Die nun folgenden Reaktionen sind in systematischer Reihenfolge in Tabelle 1 mit den entsprechenden aus der Elementaranalyse bestimmten % C und % N -Werten zusammengefaßt. Aus Tabelle 1.1 können die aus diesen Werten errechenbaren, die Umsetzungen charakterisierenden Daten (Platzbedarf etc.) entnommen werden.

4.2.2. Chlorierung des Silicagels

Die Silanolgruppen der Silicageloberfläche wurden mit zuvor über Leinöl und Chinolin destilliertem Thionylchlorid unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Bildung hydrolyseempfindlicher ≡Si-Cl -Gruppen, SO_2 und HCl umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit

von ca. 7 Stunden wurde das unumgesetzte Thionylchlorid im Vakuum (0,1 Torr) bei ca. 160 - 180 °C entfernt.

Die Analysenwerte für das nach dieser Methode an das Silicium chemisch gebundene Chlor wurden durch Titration der während der Hydrolyse des Silicagelchlorids entstehenden HCl mit NaOH bzw. aus der Elementaranalyse bestimmt:

1,76 mval Cl/g SiO_2

Die Mengen der in den folgenden Reaktionen mit den ≡Si-Cl -Gruppen zur Umsetzung gelangenden Komponenten orientieren sich an diesem Wert.

4.2.3. Reaktion der ≡Si-Cl -Gruppen mit Aminen

Folgende Amine bzw. Diamine wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit den ≡Si-Cl -Gruppen umgesetzt:

$CH_3-(CH_2)_2-NH_2$ $2,4-(CH_3)_2C_6H_3NH_2$ $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$
$CH_3-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CH_3$ $NH_2-(CH_2)_2-NH_2$
$CH_3-(CH_2)_{17}-NH_2$

Während die Reaktion des Äthylendiamins mit dem chlorierten Silicagel ohne Lösungsmittel ausgeführt wurde, diente bei den übrigen Reaktionen über Molekularsieb (3 Å) getrockneter Diäthyläther als Lösungsmittel. Die Reaktionszeiten betrugen ca. 4 - 6 Stunden, die Reaktionstemperatur für die Umsetzung mit Äthylendiamin lag bei 80 - 100 °C, die der übrigen Umsetzungen wurde durch die Siedetemperatur des Diäthyläthers bestimmt.
Nach erfolgter Reaktion wurden die Phasen durch Extraktion mit Äther bzw. Behandlung mit Alkohol/Wasser von den unumgesetzten Reagenzien befreit; durch Waschen der Produkte mit Alkohol/Wasser sollten die bei dieser Umsetzung aus freiwerdendem Chlorwasserstoff und überschüssigen Aminen gebildeten Ammoniumsalze entfernt werden. Die Phasen wurden im Vakuum (0,1 Torr) bei ca. 80 °C getrocknet.

4.2.4. Reaktion der ≡Si-Cl -Gruppen mit funktionelle Gruppen enthaltenden Aminoderivaten

Folgende Verbindungen wurden umgesetzt:

$NH_2-(CH_2)_2-SO_3H$
$NH_2-(CH_2)_3-COOH$
$NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$
$HN(CH_3)-(CH_2)_2-CN$
$NH_2-C_6H_4-SO_3H-p$

Die entsprechenden Mengen an Reagenzien mit $-SO_3H$ bzw. -COOH -Gruppen, unlöslich in apolaren Lösungsmitteln, wurden in mit Molekularsieb getrocknetem Dimethylsulfoxyd in Lösung gebracht und danach mit den ≡Si-Cl -Gruppen umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug bei allen Reaktionen ca. 12 Stunden, die Reaktionstemperaturen lagen bei 80 - 100 °C. Danach wurde jeweils das unumgesetzte Reaktionskomponenten enthaltende Dimethylsulfoxyd dekantiert, die Phasen mit Alkohol/Wasser gewaschen und schließlich mit Äther extrahiert. Trocknung erfolgte im Vakuum bei ca. 80 - 100 °C.

Methylaminopropionitril wurde ohne Lösungsmittel 4 - 6 Stunden bei 80 - 100 °C zur Reaktion gebracht und analog den bisher geschilderten Methoden nachbehandelt.

4.2.5. Reaktion der mit Diaminen modifizierten Silicagelderivate mit Aldehyden und Ketonen

Folgende Umsetzungen wurden durchgeführt:

$\equiv Si-NH-(CH_2)_6-NH_2 + O=C(CH_3)-CH_2-(CH_3)C=O$
$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2 + O=C(CH_3)-CH_2-(CH_3)C=O$
" + $OHC-C_6H_5$
" + $OHC-C_6H_4-NO_2-p$
" + $OHC-C_6H_4-CN-p$
" + $OHC-C_6H_4-COOH-p$
" + $OHC-C_5H_4N$

Die Mengen der eingesetzten Carbonylverbindungen wurden auf folgende, aus den % -Werten für C und N (Elementaranalyse) errechneten Werte bezogen:

$0{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol $-NH-(CH_2)_6-NH_2$ /g SiO_2
$1{,}15 \cdot 10^{-3}$ Mol $-NH-(CH_2)_2-NH_2$ /g SiO_2

Die Reaktionen der an die Oberfläche gebundenen Diaminmolekel mit Aldehyden und Ketonen wurden mit Benzol bzw. Toluol als Lösungsmittel sowohl säurekatalysiert (HCOOH) als auch ohne Katalysatorsäure gemäß den Bedingungen zur Darstellung Schiffscher Basen untersucht.
Bei den Reaktionen mit den substituierten aromatischen Aldehyden wurden außerdem Dioxan bzw. n-Heptan als Lösungsmittel erprobt. Die Nachbehandlung wurde den anderen Phasen entsprechend durchgeführt.

4.2.6. Modifizierung der an die Oberfläche gebundenen Äthylendiaminmolekel mit substituierten Alkyl- bzw. Arylhalogeniden

Für die Menge an eingesetztem Reagens gilt der in Kapitel 4.2.5. für die oberflächenständigen Äthylendiaminmolekel/g SiO_2 angeführte Wert.
Folgende Verbindungen wurden mit den $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ -Gruppen umgesetzt:

$Br-(CH_2)_2-CN$
$Br-CH_2-C_6H_4-CN-p$
$Cl-CH_2-C_6H_4-NO_2-p$

Um die Einflüsse von variierenden Mengen der eingesetzten Reagenzien, Lösungsmitteln, Reaktionszeiten und -temperaturen auf den jeweiligen Reaktionsverlauf zu untersuchen, sind die drei angegebenen Verbindungen in stöchiometrischen Mengen bzw. mit Überschüssen in verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, n-Heptan, Dioxan) umgesetzt worden; als Reaktionszeiten wurden 4, 6 und 8 Stunden gewählt, die Temperaturen lagen bei den Siedetemperaturen der entsprechenden Lösungsmittel. Die so dargestellten Phasen wurden in der bereits beschriebenen Weise nachbehandelt.

4.3. ANALYSENERGEBNISSE - EIGENSCHAFTEN DER PHASEN

4.3.1. Tabellen der Umsetzungen und deren Analysenergebnisse

Tabelle 1 enthält in systematischer Reihenfolge die Reaktionsgleichungen der durchgeführten Umsetzungen und die aus der Elementaranalyse bestimmten % -Werte für C und N/g SiO_2.

Die Durchführung der Analysen wurde an folgenden Stellen vorgenommen:

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/Hoechst
Fa. I. Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, Kronach
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

In Tabelle 1.1 sind die oberflächenständigen Molekel der Silicagelderivate, mit denen flüssigkeitschromatographische Messungen vorgenommen wurden, mit den entsprechenden Kolonnennummern aufgeführt. Die weiteren Daten stellen aus den % C und % N -Werten errechnete Mittelwerte dar, da aus der Elementaranalyse in einigen Fällen für die jeweilige Phase die % -Werte für C und N nicht in einem stöchiometrisch entsprechenden Verhältnis bestimmt werden konnten.

Für Silicagel wird ein Wert von 5 OH^- -Gruppen/100 $Å^2$ angenommen. Der tatsächlichen Anzahl von Silanolgruppen/100 $Å^2$ wird damit näherungsweise entsprochen (18),(43).

Tabelle 1

$\equiv Si-OH + SOCl_2 \longrightarrow \equiv Si-Cl$ 1,76 mval Cl/g SiO_2

Ausgangsprodukt		Reagens		Endprodukt	% C	% N
1. $\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_2-CH_3$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-CH_3$	1,5	0,4
$\equiv Si-Cl$	+	$NH(CH_2)_2-CH_3)_2$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-N((CH_2)_2-CH_3)_2$	0,6	0,1
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_{17}-CH_3$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_{17}-CH_3$	6,85	1,2
$\equiv Si-Cl$	+	$2,4-(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-C_6H_3(CH_3)_2$	0,95	0,1
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_6-NH_2$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_6-NH_2$	2,8	1,1
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_2-NH_2$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$	3,1	2,6
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_2-SO_3H$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-SO_3H$	1,0	0,3
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_3-COOH$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_3-COOH$	1,6	1,45
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-(CH_2)_{10}-COOH$	3,5	0,3
$\equiv Si-Cl$	+	$HN(CH_3)-(CH_2)_2-CN$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-N(CH_3)-(CH_2)_2-CN$	4,8	1,9
$\equiv Si-Cl$	+	$NH_2-C_6H_4-SO_3H-p$	$\longrightarrow$	$\equiv Si-NH-C_6H_4-SO_3H-p$	0,6	0,05

Tabelle 1

Ausgangsprodukt		Reagens		Endprodukt	% C	% N
2.	$\equiv Si-NH-(CH_2)_6-NH_2$ +	$O=C(CH_3)-CH_2-(CH_3)C=O$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_6-N=C(CH_3)-CH_2-(CH_3)C=O$	3,1	1,4
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$O=C(CH_3)-CH_2-(CH_3)C=O$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=C(CH_3)-CH_2-(CH_3)C=O$	1,7	0,3
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$OHC-C_6H_5$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_5$	2,0	0,8
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$OHC-C_6H_4-NO_2-p$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-NO_2-p$	3,35	1,75
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$OHC-C_6H_4-CN-p$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-CN-p$	2,5	0,9
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$OHC-C_6H_4-COOH-p$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-COOH-p$	2,3	0,5
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$OHC-C_5H_4N$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_5H_4N$	4,3	2,2
3.	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$Br-(CH_2)_2-CN$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$	1,7	0,3
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$Br-CH_2-C_6H_4-CN-p$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-CN-p$	0,8	0,5
	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$ +	$Cl-CH_2-C_6H_4-NO_2-p$	⟶	$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p$	8,6	1,8

Tabelle 1.1

Oberflächenständige Molekel	Kolonne	Molekel/g (10^{20})	Molekel/100 $Å^2$	Platzbedarf ($Å^2$)
≡Si-Cl	-	10,6	2,85	36
≡Si-OH	1	18,5	5,0 *	20
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-CH_3	2	2,1	0,6	178
≡Si-NH-$(CH_2)_{17}$-CH_3	3	3,6	1,0	102
≡Si-NH-$(CH_2)_6$-NH_2	4	2,35	0,65	158
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH_2	5	6,7	1,8	55
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-SO_3H	6	1,9	0,52	194
≡Si-NH-$(CH_2)_3$-COOH	7	4,1	1,1	90
≡Si-NH-$(CH_2)_{10}$-COOH	8	1,45	0,4	255
≡Si-N(CH_3)-$(CH_2)_2$-CN	9	5,0	1,4	74
≡Si-NH-$(CH_2)_6$-N=C(CH_3)-CH_2-C(=O)-CH_3	10	2,2	0,6	168
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=C(CH_3)-CH_2-C(=O)-CH_3	11	0,95	0,25	390
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_6H_5	12	1,4	0,4	263
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_6H_4-NO_2-p	13	2,2	0,6	168
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_6H_4-CN-p	14	1,3	0,35	285
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_6H_4-COOH-p	15	1,1	0,3	336
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_5H_4N	16	2,9	0,8	128
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-$(CH_2)_2$-CN	17	1,05	0,3	352
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-CH_2-C_6H_4-CN-p	18	0,6	0,15	616
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p	19	3,7	1,0	100

* (18),(43)

4.3.2. Hydrolysestabilität, Temperaturstabilität

Die Untersuchungen der Phasen durch Methylrotadsorption ergänzten die aus der Elementaranalyse gewonnenen Ergebnisse. In Abhängigkeit von der Menge und Art der an die Oberfläche gebundenen Aminoderivate zeigte die modifizierte Silicageloberfläche durch Intensitätsunterschiede der jeweils auftretenden Gelb- bzw. Rotfärbungen mehr oder weniger basischen oder sauren Charakter. Das Verhalten der einzelnen Phasen gegen Methylrot ist in Kapitel 4.4. angeführt bzw. diskutiert. Auch sterische Einflüsse sind hierbei zu berücksichtigen; Phasen mit relativ geringer Oberflächenbedeckung, jedoch voluminösen organischen Gruppierungen, zeigen durch deren abschirmende Wirkung für unumgesetzte Silanolgruppen eine wesentlich schwächere bzw. keine Methylrotadsorption als es nach ihrem Umsetzungsgrad zu erwarten wäre. Andererseits bestimmen basische bzw. saure Gruppen am Ende einer solchen Molekel ebenso deren Reaktion mit Methylrot.

Durch Suspension der Phasen in Wasser oder durch Schütteln im Zweiphasensystem Benzol/Wasser konnte festgestellt werden, daß die Phasen mit endständigen funktionellen Gruppen hydrophilen Charakter aufweisen, während die aus ≡Si-Cl -Gruppen und Octadecylamin dargestellte Phase hydrophobe Eigenschaften zeigt. Dies dürfte auf die abschirmende Wirkung der Silanolgruppen durch den langen Alkylrest zurückzuführen sein.

Bei der Behandlung der Phasen über einen längeren Zeitraum mit organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Benzol, Dioxan etc.), Wasser und Pufferlösungen (pH 5-7) konnte auf keine Veränderung der oberflächenständigen Molekel oder deren Ablösung von der Oberfläche und damit Spaltung der ≡Si-N= Bindung geschlossen werden. Setzt man die Phasen mehrere Tage einer Pufferlösung vom pH 4 aus, so kann mit Hilfe von Methylrotadsorption und Analysenergebnissen festgestellt werden, daß die Spaltung der ≡Si-N= Bindung bzw. eine Einwirkung auf die funktionellen Gruppen innerhalb der Molekel beginnt. Dies wurde für alle Phasen, unabhängig von deren Konfiguration, beob-

achtet, so daß folglich auch voluminöse oberflächenständige Gruppen dies nicht verhindern können.

Durch Alkalien, Säuren bzw. Pufferlösungen (ab pH 3 und pH 8) tritt eine vollständige Abspaltung der oberflächenständigen Molekel unter gleichzeitigem Angriff auf deren funktionelle Gruppen ein. So können Phasen, die aus der Reaktion von oberflächenständigen Äthylendiamin-molekeln und Carbonylverbindungen resultieren, ohnehin nicht wegen der Empfindlichkeit Schiffscher Basen gegen saure Medien diesen Bedingungen ausgesetzt werden.

Die Temperaturstabilität wurde an zwei Phasen (s. Tabelle 2) gaschromatographisch untersucht. Dazu wurden nach Konditionierung der Kolonnen im Stickstoffstrom bei 120 bzw. 140 °C in verschiedenen Zeiten jeweils bei 120 °C und der Geschwindigkeit $\bar{u}$ = 6 cm/sec die r_{12}, k'und h -Werte ermittelt und untereinander verglichen. Als Probesubstanzen dienten n-Hexan, Benzol und Diäthyläther. Vergleicht man die Werte entsprechender Probesubstanzen für jede Phase, so zeigt sich deutlich mit steigenden Konditionierungszeiten und -temperaturen ein Anstieg der k'-Werte, bzw. Änderungen der h -Werte und der relativen Retentionen sowie eine Abnahme der Symmetrie der Peaks. Da aus der Änderung der relativen Retentionen bei gleichen Meßbedingungen auf eine chemische Veränderung der stationären Phase geschlossen werden kann, sind diese Ergebnisse auf die Ablösung der oberflächenständigen Molekel und Spaltung der ≡Si-N= Bindung zurückzuführen. Die Bedingungen, unter denen die Spaltung der ≡Si-N= Bindung vollständig ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Tabelle 2

$\equiv Si-NH-(CH_2)_{17}-CH_3$ $\equiv Si-N(CH_3)-(CH_2)_2-CN$

Kolonne 3 $T = 120^{\circ}C$, $\bar{u} = 6$ cm/sec Kolonne 9

Konditionierung bei 120°C (1 Std.)						
Probe	k'	h(mm)	r_{12}	k'	h(mm)	r_{12}
n-Hexan	7,25	0,515	1,0	12,1	0,43	1,0
Benzol	20,5	0,435	2,83	36,1	0,415	2,98
Äther	146,7	0,5	20,24	143,6	0,38	11,87

	Konditionierung bei T = 140°C (2 Std.)			Konditionierung bei T = 120°C (2 Std.)		
n-Hexan	7,25	0,5	1,0	12,2	0,45	1,0
Benzol	21,1	0,48	2,91	38,2	0,425	3,13
Äther	162,5	0,5	22,4	157,1	0,455	12,9

	Konditionierung bei T = 140°C (4 Std.)			Konditionierung bei T = 120°C (5 Std.)		
n-Hexan	15,05	0,41	1,0	12,8	0,47	1,0
Benzol	56,0	0,56	3,72	47,2	0,445	3,7
Äther	286,0	0,56	19,0	210,0	0,43	16,4

	Konditionierung bei T = 140°C (2 Std.)		
n-Hexan	15,2	0,46	1,0
Benzol	56,25	0,58	3,7
Äther	258,3	0,805	17,0

4.4. DISKUSSION DER DARGESTELLTEN PHASEN

Wie in Kapitel 4.1. erläutert, lassen sich nur begrenzt bzw. näherungsweise quantitative und qualitative Aussagen über die an die Oberfläche eines Festkörpers gebundenen organischen Molekel machen, da sonst gebräuchliche Nachweismethoden nicht angewendet werden können. Für die Diskussion des qualitativen und besonders quantitativen Verlaufs dieser Umsetzungen werden die aus der Elementaranalyse erhaltenen % -Werte für C und N und die Ergebnisse aus der Methylrotadsorption herangezogen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß nur etwa die Hälfte der Silanolgruppen durch ≡Si-Cl -Gruppen substituiert werden können (12). Bei der getroffenen Annahme von 5 OH^- -Gruppen/100 $Å^2$ wurden folglich wenig mehr als die Hälfte (57 %) der ursprünglich zugänglichen Silanolgruppen der Silicageloberfläche chloriert.
Beim Vergleich der Daten in Tabelle 1.1 für die oberflächenständigen Aminogruppen zeigt sich deutlich die unterschiedliche Reaktivität der ≡Si-Cl -Gruppen gegenüber Aminen unterschiedlicher chemischer Konstitution bei jeweils konstanten Reaktionsbedingungen. Dies läßt sich aus sterischen Gründen und die unterschiedliche Basizität der eingesetzten Amine erklären.

So wurden bei der Reaktion mit Äthylendiamin 63 %, Octadecylamin 35 % der ≡Si-Cl -Gruppen umgesetzt, während mit den übrigen Aminen weniger als 25 % der ≡Si-Cl -Gruppen reagierten. Durch Variation der Reaktionsbedingungen wurde der Reaktionsablauf nicht grundsätzlich beeinflußt und der Umsetzungsgrad nicht verbessert.

Während bei der Reaktion mit dem relativ schwächer basischen 2,4-Dimethylanilin wie erwartet nur wenige ≡Si-Cl -Gruppen umgesetzt wurden, ist die Annahme, daß sekundäre aliphatische Amine aufgrund ihrer größeren Basizität besser mit den ≡Si-Cl -Gruppen reagieren als die primären, und in dieser Gruppe die mit kleinen Alkylresten besser als die mit sperrigen Gruppen, nicht bestätigt worden.

So liegt der Wert für den Oberflächenplatzbedarf der Octadecylmolekel trotz des voluminösen Alkylrestes höher als der der Propylamingruppierung, während die Umsetzung mit Dipropylamin nur ungenügend gelang.
Die Ergebnisse der Modifizierung mit Diaminen sind aus sterischen Gründen erklärbar, da erwartungsgemäß die kleineren Äthylendiaminmolekel einen wesentlich geringeren Oberflächenplatzbedarf als die Hexamethylendiamingruppen aufweisen.
Durch mehr oder weniger intensive Gelb- bzw. Rotfärbung bei der Methylrotadsorption zeigten die Phasen ein den jeweiligen Platzbedarfswerten und der Basizität der gebundenen Molekel entsprechendes Verhalten. So war der basische Charakter der Oberfläche am stärksten bei der mit Äthylendiamin modifizierten Phase ausgeprägt, während er für die mit geringer Oberflächenbedeckung (2,4-Dimethylanilin, Dipropylamin) nicht mehr nachweisbar war.

Für die Umsetzung der ≡Si-Cl -Gruppen mit funktionelle Gruppen enthaltenden Aminoderivaten wurden Verbindungen aus der aliphatischen Reihe mit einer dem Äthylendiamin entsprechenden bzw. ähnlichen Konstitution eingesetzt, da analog der Reaktion mit 2,4-Dimethylanilin auch die Umsetzung der aromatischen Sulfanilsäure nur unzureichend verlief. Einflüsse unterschiedlicher Kettenlänge auf den Umsetzungsgrad wurden am Beispiel von Aminocarbonsäuren untersucht.
Die Umsetzungen der Reagenzien mit Carboxyl- bzw. Sulfogruppen mußten trotz deren begrenzter Löslichkeit in Dimethylsulfoxyd vorgenommen werden; einerseits wird so die in polaren Lösungsmitteln ausgebildete Betainstruktur derartiger Verbindungen zurückgedrängt und eine Verminderung der Reaktivität gegenüber ≡Si-Cl -Gruppen vermieden, andererseits würden letztere durch polarere Lösungsmittel angegriffen.

Durch die Reaktion mit Methylaminopropionitril wurde das beste Ergebnis in dieser Versuchsreihe erzielt (50 %ige Reaktion der ≡Si-Cl -Gruppen). Mit ähnlichem Umsetzungsgrad (ca. 40 %) verlief die Reaktion mit 4-Aminobuttersäure, während bei Reaktion mit 11-Aminoundecansäure erheblich weniger ≡Si-Cl -Gruppen (14 %) umgesetzt wurden.

Eine Erklärung für deren schlechtere Reaktionsfähigkeit kann in der Größe der Molekel und damit einer gegenseitigen Behinderung bei der Reaktion gefunden werden.
Taurin wies ebenfalls einen Umsetzungsgrad unter 20 % auf.

Die Phasen mit SO_3H - und COOH -Gruppen ergaben bei der Methylrotadsorption eine nacktem Silicagel ähnliche Rotfärbung. Da jedoch saure funktionelle Gruppen analog der Silanolgruppen mit Methylrot nachweisbar sind, ist in diesen Fällen eine Klärung des quantitativen Reaktionsablaufs nur schlecht möglich.
Die Phase, resultierend aus der Umsetzung von Methylaminopropionitril mit ≡Si-Cl -Gruppen, zeigte durch intensive Gelbfärbung basischen Charakter.

Der Mangel an anwendbaren Nachweisreaktionen für oberflächenständige Molekel wirkt sich besonders bei Bestimmung der aus Reaktionen an schon modifiziertem Silicagel resultierenden Gruppen aus, sofern mehrere Reaktionsmöglichkeiten gegeben sind. Darauf wurde bereits in Kapitel 4.1. für die Bildung Schiffscher Basen und die Alkylierungsreaktionen hingewiesen. Deshalb wurden die Reaktionsbedingungen entsprechend variiert und die Reagenzien so gewählt, daß der Reaktionsablauf möglichst unter Bildung einheitlicher oberflächenständiger Molekel verläuft.

Analog der Darstellung entsprechender Schiffscher Basen aus Äthylendiamin und Aldehyden oder Ketonen, können die hier verwendeten Carbonylverbindungen an die nucleophil genügend wirksamen oberflächenständigen Diaminmolekel ohne katalysierende Wirkung von Protonen addiert werden. Dennoch wurden die Reaktionen der Hexamethylendiamingruppen mit Acetylaceton und die der Äthylendiamingruppen mit Benzaldehyd bzw. p-Cyanobenzaldehyd zunächst mit Ameisensäure katalysiert durchgeführt, um den Reaktionsverlauf bzw. den Einfluß auf die ≡Si-N= Bindung zu untersuchen. Diese Umsetzungen wurden ohne Katalysator wiederholt.

Die aus säurekatalysierten Reaktionen erhaltenen Phasen zeigen eine wesentlich intensivere Methylrotadsorption bzw. schlechtere Analysenergebnisse. Eine Erklärung hierfür kann in der erhöhten Reaktionsbereitschaft der Carbonylverbindungen unter Angriff der ≡Si-NH- -Gruppe bzw. deren Abspaltung durch die Katalysatorsäure unter Rückbildung der Silanolgruppen gefunden werden.

Die im folgenden diskutierten Phasen sind aus unkatalysierten Reaktionen erhalten worden.
Für die Reaktion der Hexamethylendiamin- und Äthylendiamingruppen mit Acetylaceton ist die Bildung von unerwünschten Enaminen an der an das Siliciumatom gebundenen sekundären Aminogruppe bzw. der endständigen NH_2-Gruppe nicht auszuschließen. Deshalb wurde auf weitere Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen aus der aliphatischen Reihe verzichtet, und es wurden substituierte Aldehyde aus der aromatischen Reihe verwendet. Für diese Reaktionen wurde die Äthylendiaminphase wegen der größeren Anzahl Molekel/100 $Å^2$ der Hexamethylendiaminphase vorgezogen. Vergleicht man in Tabelle 1.1 die Daten der mit Äthylendiamin bzw. Hexamethylendiamin modifizierten Phasen mit den entsprechenden nach Reaktion mit Aldehyden und Ketonen, so stellt man für die Anzahl aller resultierenden Molekel/100 $Å^2$ eine Abnahme und eine Vergrößerung des Platzbedarfs fest. Während nur noch 33 % der ursprünglichen Hexamethylendiamingruppen nach deren Modifizierung mit Acetylaceton vorliegen, beträgt der entsprechende Wert für die mit dem gleichen Reagens umgesetzten Äthylendiaminphasen 15 %. Für die aus Aldehyden und Äthylendiamingruppen gebildeten Schiffschen Basen bewegen sich die Werte zwischen 15 - 45 %. Die Abnahme der Äthylendiaminmolekel bei diesen Umsetzungen läßt sich durch Angriff der Reagenzien auf die am Silicium stehende -NH- -Gruppe unter Spaltung der ≡Si-N= Bindung, Rückbildung der Silanolgruppen und Bildung der entsprechenden Schiffschen Basen des Äthylendiamins, erklären. Selbst durch Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und -zeit) und durch Arbeiten mit stöchiometrischen Mengen an Reagenzien konnte die Abspaltung der Äthylendiaminmolekel nicht verhindert werden und führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse.

Gegen Methylrot verhielten sich die Phasen entsprechend ihrem Umsetzungsgrad und in Abhängigkeit der jeweils vorliegenden funktionellen Gruppe. Die Phasen (Kolonnen 10, 11, 13 und 16) zeigen mehr oder weniger basische Reaktion der Oberfläche, die Phasen 12 und 14 weisen nahezu keine Methylrotadsorption auf, während Phase 15 sauer reagiert.

Für die Diskussion des Reaktionsablaufs von Äthylendiaminmolekeln mit substituierten Alkyl- bzw. Arylhalogeniden gelten ähnliche Überlegungen wie für die Bildung Schiffscher Basen.
Aus Äthylendiamin und derartigen Reagenzien erhält man Reaktionsprodukte mit unterschiedlichem Alkylierungsgrad am N-Atom; zumeist verlaufen diese Reaktionen unter vollständigem Austausch der H-Atome bzw. Bildung quarternärer Ammoniumsalze (s. Kapitel 4.1.).
Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, etc.), Arbeiten mit Überschuß sowie stöchiometrischen Mengen zum Austausch eines oder beider H-Atome der endständigen Aminogruppe, wurde der jeweilige Reaktionsverlauf untersucht.

Die Analysenergebnisse ergaben für die drei dargestellten Phasen, daß auch hier eine Abnahme der oberflächenständigen Molekel stattfindet. Auch hier dürfte die Erklärung darin zu suchen sein, daß die am Siliciumatom stehende -NH- -Gruppe mit den Reagenzien unter Abspaltung reagiert, unabhängig von der Menge an eingesetztem Reagens. Dies deutet darauf hin, daß die ≡Si-NH- -Gruppe eine der endständigen NH_2- -Gruppe vergleichbare bzw. größere Basizität aufweist; durch die bessere Zugänglichkeit der endständigen NH_2- -Gruppe laufen jedoch die Reaktionen an beiden Gruppen in Konkurrenz zueinander ab.
Obwohl für die eingesetzten Verbindungen durch Substituenten mit elektronenanziehenden Eigenschaften die nucleophile Substitutionsreaktion erleichtert war, verlief diese mit unterschiedlichen Erfolgen. Am besten reagierte p-Nitrobenzylchlorid in Dioxan als Lösungsmittel.

Für Oberflächenplatzbedarf etc. der Phasen 17, 18 und 19 (Tabelle 1.1) gilt die Voraussetzung, daß nur ein H-Atom der endständigen Aminogruppe ausgetauscht worden ist; es liegen die Analysenwerte zugrunde, die aus den Umsetzungen der Äthylendiaminphase mit entsprechend berechneten Mengen an Reagenzien erhalten wurden.

Die Phasen 17 und 18 reagierten mit Methylrot unter Rotfärbung; die Phase 19 zeigte schwach basische Eigenschaften.

Um den Einfluß des bei diesen Reaktionen entstehenden Halogenwasserstoffs zu untersuchen, wurden entsprechende Reaktionen unter Zugabe von Pyridin durchgeführt; es konnte jedoch kein Einfluß festgestellt werden.

5. MESSGRÖSSEN UND MESSMETHODEN

5.1. Meßgrößen

Die in dieser Arbeit benötigten Symbole für die einzelnen Meßgrößen sind aus der Literatur übernommen (44).

Die Bestimmung der zeitgemittelten linearen Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase in einer Kolonne erfolgt nach

$$\bar{u} = \frac{L}{t_o} \quad \text{(Gl. 1)}$$

L = Kolonnenlänge

t_o = Retentionszeit eines Inertpeaks

Um die Qualität bzw. Reproduzierbarkeit der Packung von Kolonnen zu untersuchen, wurden die Permeabilitäten nach folgender Gleichung bestimmt:

$$K = \frac{\bar{u} \cdot \eta \cdot L}{\Delta p} \quad \text{(Gl. 2)}$$

η = Viskosität des Eluenten

Δp = Druckabfall entlang der Kolonne

Zur Charakterisierung der stationären Phasen wurden folgende Daten bestimmt:

$$k' = \frac{t_R - t_o}{t_o} \quad \text{(Gl. 3)}$$

t_R = Retentionszeit eines retardierten Peaks

Dieser Quotient bestimmt das Kapazitätsverhältnis k' einer Probe aus den mittleren Aufenthaltszeiten in der stationären bzw. mobilen Phase. Das Verhältnis der Kapazitätsverhältnisse zweier verschiedener Proben, für eine Kolonne unter gleichen Bedingungen ermittelt, wird als relative Retention, r_{12}, bezeichnet

$$r_{12} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{(Gl. 4)}$$

Die relative Retention ist eine rein thermodynamische Größe; ihr Wert für eine gegebene Probesubstanz ist abhängig von der chemischen Beschaffenheit der stationären Phase bzw. von den Sorptionseigenschaften der oberflächenständigen Molekel.

Kinetische Daten an oberflächenmodifizierten Festkörpern erhält man durch Bestimmung der h-Werte und C-Terme.

Die relative Peakverbreiterung h ermittelt man wie folgt:

$$h = \frac{L}{16} \left(\frac{w}{t_R}\right)^2 \qquad \text{(Gl. 5)} \qquad w = \text{Peakbreite}$$

Die relative Peakverbreiterung h als Funktion der zeitgemittelten linearen Geschwindigkeit $\bar{u}$ läßt sich durch die van Deemter-Gleichung beschreiben (45). Für den in dieser Arbeit gewählten Geschwindigkeitsbereich ($\bar{u}$ = 0,5 - 10 cm/sec) gilt die folgende lineare Beziehung:

$$h = A + C\,\bar{u} \qquad \text{(Gl. 6)}$$

A = Term für die longitudinale Streudiffusion

C = Massentransportterm

Die den Gesamtmassentransport beschreibende Konstante C wird in der Gaschromatographie additiv aus jeweils einem den Massentransport in der stationären Phase und mobilen Phase charakterisierenden Term gebildet ($C = C_s + C_m$); diese Unterscheidung wird jedoch in der Flüssigkeitschromatographie nicht getroffen (kleiner Diffusionskoeffizient, große lineare Geschwindigkeit).

Die theoretische Bodenzahl n/Zeit t und die Zahl der effektiven Böden N/t werden nach folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\frac{n}{t} = \frac{\bar{u}}{h} \cdot \frac{1}{1 + k'} \qquad \text{(Gl. 7)}$$

$$\frac{N}{t} = \frac{\bar{u}}{h} \cdot \frac{k'^2}{(1 + k')^3} \qquad \text{(Gl. 8)}$$

5.2. Apparatur

Die flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen wurden mit einer in ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise in der Literatur beschriebenen analogen Apparatur durchgeführt (46), (47).
Die Detektion der mit Probendosierspritzen (Gesamtvolumen 10 µl bzw. 50 µl) der Fa. Hamilton, Whittier, Calif., USA, auf die Kolonne aufgegebenen Komponenten erfolgte durch ein von Deininger den meßtechnischen Erfordernissen entsprechend modifiziertes Differentialrefraktometer (48) der Fa. Waters Assoc., Framingham, Mass., USA, Typ R 4;

die Registrierung der Probesubstanzen erfolgte durch einen Schreiber (Fa. Leeds and Northrup, Philadelphia, USA, Typ Speedomax G) mit einer Vollausschlagszeit von 0,3 sec (10 mV).
Zur Förderung der mobilen Phase durch das flüssigkeitschromatographische Gerät diente eine dreiköpfige Kolbenmembranpumpe (Fa. Orlita KG, Gießen, Typ M 3 S 4/4); die Druckregelung erfolgte über einen in der Literatur (46) beschriebenen Gas-Flüssigkeits-Druckwandler.

Verfälschungen der Meßergebnisse, die sich auf apparative Einflüsse (Detektor, Probenaufgabe etc.) zurückführen lassen, bewegen sich in vertretbaren Grenzen (49), (50).

5.3. Kolonnenbereitung

Als Kolonnen dienten durch Behandlung mit Salzsäure, Wasser und Aceton gereinigte Kupferrohre (Innendurchmesser 2 mm, Kolonnenlänge ca. 50 cm).
Die Füllung mit stationärer Phase, nach deren Präparation auf eine Siebfraktion von 56 - 90 µ eingeengt, erfolgte portionsweise unter Vibration, seitlichem Klopfen der Kolonne, und unter zeitweiligem Wasserstrahlvakuum; zwischendurch wurde die Kolonne mehrmals aufgeklopft.
Einflüsse der Packungsmethodik auf die Meßergebnisse sind in der Literatur diskutiert (51).

Die Messungen an den stationären Phasen wurden mit n-Heptan, Methanol und destilliertem Wasser in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt. Vor jeder Meßreihe wurden die auf einen Radius von ca. 8 cm gewendelten Kolonnen (49) mit den jeweils als mobile Phasen dienenden Eluenten konditioniert, um die an der Oberfläche adsorbierten Fremdmolekel zu entfernen und somit Verfälschungen während der Messungen entgegenzuwirken.

Die Permeabilitäten wurden nach Gleichung 2 für alle Kolonnen bestimmt; durch Vergleich der an einer Kolonne mit den entsprechenden mobilen Phasen erhaltenen K -Werte können eventuelle Änderungen der Packungsdichte durch Eluentenwechsel bestimmt werden.

Für nahezu alle Kolonnen wurden, unabhängig vom Eluenten, die Permeabilitätswerte innerhalb der vertretbaren Fehlergrenze (ca. 15 %) ermittelt. Die Mittelung aller bestimmten K -Werte, getrennt nach mobilen Phasen, ergibt einen Wert von $K = 2 \cdot 10^{-8}$ cm^2. Größere Abweichungen von diesem Wert erklären sich durch größere und kleinere Packungsdichten bzw. deren Änderung durch mechanische Belastung bei großer Strömungsgeschwindigkeit des Eluenten.

5.4. Bestimmung der Meßgrößen

Die Sorptionseigenschaften der oberflächenständigen Gruppen sowie die kinetischen Daten für die stationären Phasen wurden mit Proben unterschiedlicher chemischer Konstitution bzw. Polarität und Polarisierbarkeit für den nackten bzw. modifizierten Festkörper bestimmt und verglichen.
Die Wahl der Probesubstanzen richtet sich nach der Polarität der mobilen Phase. Deshalb ist nur mit einer beschränkten Anzahl von Proben die Untersuchung des Einflusses des Eluenten auf die Meßergebnisse möglich. Je nach mobiler Phase wurden Verbindungen folgender Substanzklassen verwendet:

n-Heptan:	aromatische Kohlenwasserstoffe, Insektizide, sauerstoffhaltige Verbindungen
Methanol:	aromatische Kohlenwasserstoffe, sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen (Alkohole, Carbonylverbindungen, Heterocyclen etc.)
Wasser:	Alkohole, Ester etc., Aminosäuren

Bei den durchgeführten Messungen kam es nicht primär auf die Bewältigung spezieller Trennprobleme an; so diente die Verwendung von Aminosäuren, deren Trennungen normalerweise in Pufferlösungen vorgenommen werden, bei den Messungen mit Wasser ausschließlich zur Charakterisierung der verschieden polaren funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Festkörpers.

Für Festsubstanzen wurden, je nach mobiler Phase, in n-Heptan, Methanol und Wasser gesättigte Lösungen verwendet. Um aus Überladung der Kolonne resultierende Verfälschungen zu vermeiden, wurden die flüssigen Komponenten, wenn nötig, im Eluenten gelöst. Außerdem wurde mit konstanten Probemengen gearbeitet, mit denen keine Einflüsse auf die k'-Werte und damit die relativen Retentionen und h -Werte feststellbar waren.
Aus den gleichen Gründen galten für die Messungen aller Kolonnen hinsichtlich Meßtemperatur (23 - 25 °C) und Geschwindigkeitsbereich ($\bar{u}$ = 1,8 - 1,9 cm/sec) vergleichbare Bedingungen. Verfälschungen der Meßergebnisse, die sich bei Nichteinhalten dieser Bedingungen ergeben, sind in der Literatur beschrieben (49),(50).

Die Bestimmung der zeitgemittelten linearen Geschwindigkeit $\bar{u}$ nach Gleichung 1 erfolgte für die jeweilige mobile Phase mit der Substanz, die die kleinste Retentionszeit aufwies (t_o).
Als Inertsubstanzen dienten

für die Messungen mit n-Heptan:	n-Pentan
für Methanol:	n-Heptan
für Wasser :	Deuteriumoxid.

Um festzustellen, ob sich die Kolonne im Gleichgewicht befindet, überprüft man, ob die k'-Werte von der Geschwindigkeit $\bar{u}$ unabhängig sind.
Die der jeweiligen Meßtemperatur entsprechenden Viskositätswerte sind der Literatur (52) entnommen.

Geeignet als Bezugssubstanzen zur Bestimmung der relativen Retentionen erwiesen sich Anthracen für die Messungen mit n-Heptan, Aceton für die Messungen mit Methanol und γ-Aminobuttersäure für die Messungen mit Wasser, da sie jeweils für alle Kolonnen einen reproduzierbaren k'-Wert aufwiesen.

6. TABELLEN UND $h/\bar{u}$ -KURVEN

Die in den Tabellen für jede Probekomponente erhaltenen Meßgrößen wurden, um deren Reproduzierbarkeit zu überprüfen, aus mehreren Meßwerten bestimmt.
Fehlende Angaben von k'-Werten, relativen Retentionen r_{12} und h -Werten resultieren aus der irreversiblen Adsorption der Probesubstanzen an den stationären Phasen bzw. aus großer Asymmetrie der jeweils erhaltenen Peaks (in den Tabellen durch - gekennzeichnet).

Die Werte für k', r_{12} und h sowie die Permeabilitäten K für jede stationäre Phase, deren Kolonnennummern in Tabelle 1.1 (S. 30) aufgeführt sind, können den Tabellen

3 - 21 für die Messungen mit n-Heptan,
3.1 - 21.1 für die Messungen mit Methanol,
3.2 - 21.2 für die Messungen mit Wasser

entnommen werden.

Die Tabellen 22 - 25 enthalten die Meßwerte für die $h/\bar{u}$ -Kurven; danach folgen die an ausgewählten stationären Phasen gemessenen $h/\bar{u}$ -Kurven, nach mobilen Phasen geordnet.
Die Tabellen 26 bzw. 27 enthalten die aus den $h/\bar{u}$ -Kurven für die jeweiligen Probesubstanzen bestimmten C-Terme, sowie die entsprechenden k'-Werte und relativen Retentionen für n-Heptan und Methanol bzw. Wasser.
Die Tabellen 28 und 29 enthalten die $\frac{n}{t}$ bzw. $\frac{N}{t}$ -Werte der Probesubstanzen, die jeweils zur Messung der $h/\bar{u}$ -Kurven verwendet wurden.
Die zur Errechnung benötigten k'-, h- und $\bar{u}$ -Werte sind für jede stationäre Phase den Probesubstanzen entsprechend aus den Tabellen 3 - 21.2 entnommen.

Tabelle 3

Kolonne 1

Stationäre Phase: Silicagel

Mobile Phase: n-Heptan

L = 50.5 cm, i.D. = 2mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 2.0 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.402 cP, Δp = 18.8 at, $\bar{u}$ = 1.84 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,4	1,85	0,28
Toluol	0,42	2,08	0,3
p-Xylol	0,47	2,16	0,33
Thionaphthen	0,76	2,41	0,54
1,5-Dimethylnaphthalin	0,8	2,9	0,57
Acenaphthen	1,11	3,16	0,79
9,10-Dihydrophenanthren	1,3	3,31	0,92
Anthracen	1,41	2,88	1,0
Phenanthren	1,43	3,04	1,01
Fluoren	1,95	3,22	1,39
Anisol	2,55	2,44	1,81
p-Nitrotoluol	7,2	2,5	5,1
Aldrin	0,47	3,3	0,33
Heptachlor	0,78	3,83	0,55
p,p'-DDT	1,47	7,05	1,04
Äther	19,0	-	13,5
Essigsäuremethylester	-	-	-
2-Phenylnaphthalin	1,92	3,2	1,36
Fluoranthen	1,98	3,36	1,4
1,2-Benzofluoren	2,43	2,93	1,72

Tabelle 4

Kolonne 2

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-CH_3$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 49.3 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.26 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.8 °C, η = 0.396 cP, Δp = 16.0 at, $\bar{u}$ = 1.85 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,21	1,43	0,28
Toluol	0,2	1,66	0,27
p-Xylol	0,18	1,72	0,24
Thionaphthen	0,5	2,16	0,67
1,5-Dimethylnaphthalin	0,39	2,5	0,53
Acenaphthen	0,63	2,77	0,85
9,10-Dihydrophenanthren	0,55	2,6	0,74
Anthracen	0,74	2,43	1,0
Phenanthren	0,81	2,42	1,1
Fluoren	1,05	3,08	1,42
Anisol	0,93	2,12	1,26
p-Nitrotoluol	2,85	2,87	3,85
Aldrin	0,31	3,82	0,42
Heptachlor	0,5	4,68	0,67
p,p'-DDT	1,34	6,0	1,81
Äther	2,12	5,42	2,86
Essigsäuremethylester	4,52	-	6,11
2-Phenylnaphthalin	0,88	3,91	1,2
Fluoranthen	0,92	3,95	1,24
1,2-Benzofluoren	1,05	3,22	1,42

Tabelle 5

Kolonne 3

Stationäre Phase: ≡Si-NH-$(CH_2)_{17}$-CH_3
Mobile Phase: n-Heptan
L = 50.8 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.38 • 10^{-8} cm^2,
T = 23.7 °C, η = 0.400 cP, Δp = 15.7 at, $\bar{u}$ = 1.85 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,2	1,62	0,24
Toluol	0,16	1,7	0,19
p-Xylol	0,14	1,78	0,16
Thionaphthen	0,56	2,35	0,66
1,5-Dimethylnaphthalin	0,36	2,56	0,43
Acenaphthen	0,72	3,0	0,86
9,10-Dihydrophenanthren	0,56	2,78	0,66
Anthracen	0,84	3,05	1,0
Phenanthren	0,82	3,3	0,97
Fluoren	1,12	3,8	1,33
Anisol	0,72	2,0	0,86
p-Nitrotoluol	2,7	2,78	3,2
Aldrin	0,3	3,05	0,36
Heptachlor	0,36	3,8	0,43
p,p'-DDT	1,5	8,5	1,78
Äther	1,55	4,05	1,84
Essigsäuremethylester	3,34	5,2	3,97
2-Phenylnaphthalin	0,96	3,56	1,14
Fluoranthen	1,28	3,82	1,52
1,2-Benzofluoren	1,24	3,52	1,48

Tabelle 6

Kolonne 4

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_6-NH_2$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 50.3 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $2.43 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.402 cP, Δp = 15.0 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,21	1,58	0,25
Toluol	0,2	1,68	0,23
p-Xylol	0,2	1,7	0,23
Thionaphthen	0,54	2,22	0,63
1,5-Dimethylnaphthalin	0,42	2,5	0,49
Acenaphthen	0,71	3,06	0,83
9,10-Dihydrophenanthren	0,64	3,06	0,75
Anthracen	0,86	3,05	1,0
Phenanthren	0,92	3,18	1,07
Fluoren	1,22	3,82	1,42
Anisol	1,03	2,92	1,2
p-Nitrotoluol	2,8	2,97	3,25
Aldrin	0,29	3,37	0,34
Heptachlor	0,4	3,4	0,47
p,p'-DDT	0,92	5,4	1,07
Äther	2,5	3,75	2,92
Essigsäuremethylester	4,65	3,62	5,42

Tabelle 7

Kolonne 5

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 49.9 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.2 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.8 °C, η = 0.396 cP, Δp = 16.8 at, $\bar{u}$ = 1.87 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,3	1,5	0,16
Toluol	0,3	1,48	0,16
p-Xylol	0,3	1,55	0,16
Thionaphthen	0,95	2,3	0,53
1,5-Dimethylnaphthalin	0,78	2,45	0,43
Acenaphthen	1,38	2,06	0,76
9,10-Dihydrophenanthren	1,23	2,8	0,68
Anthracen	1,8	2,82	1,0
Phenanthren	1,82	3,0	1,01
Fluoren	2,58	2,96	1,43
Anisol	1,4	1,9	0,78
p-Nitrotoluol	5,1	2,15	2,83
Aldrin	0,64	2,95	0,35
Heptachlor	1,03	4,5	0,57
p,p'-DDT	3,56	4,86	1,97
Äther	1,56	3,16	0,87
Essigsäuremethylester	4,6	2,62	2,55
Ameisensäuremethylester	3,62	2,05	2,01
Propionsäuremethylester	4,5	3,03	2,48

Tabelle 8

Kolonne 6

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-SO_3H$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $1.42 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

T = 23.7 °C, η = 0.400 cP, Δp = 25.4 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,42	2,0	0,4
Toluol	0,48	2,2	0,45
p-Xylol	0,49	2,46	0,46
Thionaphthen	0,82	2,62	0,77
1,5-Dimethylnaphthalin	0,92	2,53	0,86
Acenaphthen	1,22	2,96	1,14
9,10-Dihydrophenanthren	1,54	2,95	1,44
Anthracen	1,07	2,62	1,0
Phenanthren	1,18	2,62	1,1
Fluoren	1,5	2,95	1,4
Anisol	3,5	2,9	3,27
p-Nitrotoluol	8,62	-	8,05
Aldrin	0,54	3,3	0,51
Heptachlor	0,84	3,5	0,79
p,p'-DDT	1,51	4,2	1,42
Äther	8,45	-	7,9
Essigsäuremethylester	12,4	-	11,6

Tabelle 9

Kolonne 7

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_3-COOH$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.1$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.15 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 23.5\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.402$ cP, $\Delta p = 17.0$ at, $\bar{u} = 1.8$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,29	1,98	0,23
Toluol	0,3	2,05	0,23
p-Xylol	0,32	2,12	0,25
Thionaphthen	0,61	2,45	0,47
1,5-Dimethylnaphthalin	0,66	2,8	0,51
Acenaphthen	1,1	2,95	0,85
9,10-Dihydrophenanthren	1,0	3,25	0,77
Anthracen	1,3	2,92	1,0
Phenanthren	1,36	3,05	1,05
Fluoren	1,92	2,75	1,48
Anisol	1,56	2,0	1,2
p-Nitrotoluol	4,9	2,0	3,77
Aldrin	0,41	2,65	0,32
Heptachlor	0,6	3,65	0,46
p,p'-DDT	1,5	4,5	1,16
Äther	4,3	9,2	3,31
Essigsäuremethylester	7,0	-	5,38
2-Phenylnaphthalin	1,65	2,78	1,27
Fluoranthen	2,0	2,9	1,54
1,2-Benzofluoren	2,28	2,81	1,76

Tabelle 10

Kolonne 8

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_{10}-COOH$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 49.0$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 1.51 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 24.4\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.398$ cP, $\Delta p = 24.3$ at, $\bar{u} = 1.88$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,26	1,92	0,23
Toluol	0,25	2,06	0,22
p-Xylol	0,23	2,4	0,2
Thionaphthen	0,48	2,18	0,42
1,5-Dimethylnaphthalin	0,5	2,4	0,44
Acenaphthen	0,89	2,72	0,78
9,10-Dihydrophenanthren	0,75	2,7	0,64
Anthracen	1,14	2,78	1,0
Phenanthren	1,22	3,46	1,07
Fluoren	1,58	3,43	1,39
Anisol	0,87	2,32	0,76
p-Nitrotoluol	2,96	2,44	2,6
Aldrin	0,45	3,3	0,4
Heptachlor	0,7	3,8	0,62
p,p'-DDT	2,3	5,02	2,02
Äther	0,8	2,8	0,7
Essigsäuremethylester	2,2	3,3	1,92

Tabelle 11

Kolonne 9

Stationäre Phase: $\equiv Si-N(CH_3)-(CH_2)_2-CN$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 49.8$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.07 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 25.0\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.395$ cP, $\Delta p = 17.6$ at, $\bar{u} = 1.85$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol.....	0,3	2,25	0,13
Toluol.....	0,3	2,23	0,13
p-Xylol.....	0,3	2,18	0,13
Thionaphthen.....	0,94	2,97	0,39
1,5-Dimethylnaphthalin.....	0,78	2,9	0,33
Acenaphthen.....	1,47	3,92	0,61
9,10-Dihydrophenanthren....	1,22	3,72	0,51
Anthracen.....	2,4	4,1	1,0
Phenanthren.....	2,38	4,16	0,99
Fluoren.....	3,43	4,35	1,44
Anisol.....	1,65	3,02	0,69
p-Nitrotoluol.....	4,4	3,4	1,84
Aldrin.....	0,68	3,86	0,28
Heptachlor.....	0,8	4,3	0,34
p,p'-DDT.....	2,04	11,2	0,85
Äther.....	1,77	5,2	0,74
Essigsäuremethylester.....	3,45	8,2	1,44
2-Phenylnaphthalin.....	2,68	4,34	1,12
Fluoranthen.....	4,23	5,05	1,76
1,2-Benzofluoren.....	4,35	4,62	1,81

Tabelle 12

Kolonne 10

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_6-N=C(CH_3)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 50.5 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $1.96 \cdot 10^{-8}$ cm^2,
T = 23.5 °C, η = 0.402 cP, Δp = 18.8 at, $\bar{u}$ = 1.83 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,19	1,82	0,17
Toluol	0,19	2,0	0,17
p-Xylol	0,21	2,4	0,19
Thionaphthen	0,58	2,32	0,57
1,5-Dimethylnaphthalin	0,52	2,2	0,51
Acenaphthen	0,83	3,3	0,82
9,10-Dihydrophenanthren	0,71	2,9	0,69
Anthracen	1,02	2,85	1,0
Phenanthren	1,06	2,95	1,04
Fluoren	1,5	4,45	1,47
Anisol	1,12	2,8	1,1
p-Nitrotoluol	4,88	3,32	4,78
Aldrin	0,41	3,6	0,39
Heptachlor	0,59	3,77	0,56
p,p'-DDT	1,2	4,75	1,17
Äther	2,72	7,0	2,66
Essigsäuremethylester	4,77	7,3	4,7

Tabelle 13

Kolonne 11

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=C(CH_3)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 49.8 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.25 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.2 °C, η = 0.398 cP, Δp = 16.0 at, $\bar{u}$ = 1.82 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,26	1,47	0,25
Toluol	0,26	1,58	0,25
p-Xylol	0,28	1,76	0,26
Thionaphthen	0,52	2,05	0,49
1,5-Dimethylnaphthalin	0,48	2,24	0,45
Acenaphthen	0,74	2,7	0,7
9,10-Dihydrophenanthren	0,74	2,64	0,7
Anthracen	1,06	2,4	1,0
Phenanthren	1,02	2,37	0,96
Fluoren	1,41	2,96	1,33
Anisol	1,46	2,33	1,38
p-Nitrotoluol	4,54	2,35	4,28
Aldrin	0,39	3,1	0,37
Heptachlor	0,32	3,2	0,3
p,p'-DDT	0,86	7,36	0,81
Äther	1,72	3,46	1,62
Essigsäuremethylester	3,64	5,42	3,44

Tabelle 14

Kolonne 12

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_5$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.0$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.18 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 24.8\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.396$ cP, $\Delta p = 17.2$ at, $\bar{u} = 1.89$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,4	1,5	0,24
Toluol	0,43	1,58	0,26
p-Xylol	0,51	1,84	0,31
Thionaphthen	0,96	2,28	0,58
1,5-Dimethylnaphthalin	1,06	2,7	0,64
Acenaphthen	1,4	2,96	0,84
9,10-Dihydrophenanthren	1,1	5,5	0,66
Anthracen	1,66	2,74	1,0
Phenanthren	1,75	2,76	1,06
Fluoren	2,43	3,32	1,46
Anisol	3,84	2,85	2,31
p-Nitrotoluol	9,6	2,42	5,78
Aldrin	0,52	3,55	0,31
Heptachlor	0,82	4,35	0,5
p,p'-DDT	1,58	8,8	0,95
Äther	11,0	-	6,62
Essigsäuremethylester	-	-	-

Tabelle 15

Kolonne 13

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-NO_2-p$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.2$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 1.88 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 24.6\ ^{o}C$, $\eta = 0.397$ cP, $\Delta p = 20.0$ at, $\bar{u} = 1.88$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,31	1,32	0,19
Toluol	0,34	1,36	0,21
p-Xylol	0,34	1,44	0,21
Thionaphthen	0,76	1,84	0,47
1,5-Dimethylnaphthalin	0,81	2,02	0,5
Acenaphthen	1,18	2,4	0,72
9,10-Dihydrophenanthren	1,27	2,46	0,78
Anthracen	1,63	2,33	1,0
Phenanthren	1,68	2,4	1,03
Fluoren	2,52	2,7	1,54
Anisol	1,7	2,0	1,04
p-Nitrotoluol	5,15	2,13	3,15
Aldrin	0,4	2,83	0,25
Heptachlor	0,58	2,9	0,36
p,p'-DDT	1,5	5,8	0,92
Äther	7,4	-	4,54
Essigsäuremethylester	13,4	-	8,22

Tabelle 16

Kolonne 14

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-CN-p$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.13 · 10^{-8} cm^2,

T = 25.0 °C, η = 0.395 cP, Δp = 17.2 at, $\bar{u}$ = 1.86 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,44	1,64	0,28
Toluol	0,5	1,76	0,31
p-Xylol	0,52	1,82	0,33
Thionaphthen	0,82	2,27	0,51
1,5-Dimethylnaphthalin	0,92	2,53	0,58
Acenaphthen	1,24	3,0	0,78
9,10-Dihydrophenanthren	1,56	2,94	0,99
Anthracen	1,6	2,8	1,0
Phenanthren	1,65	3,1	1,03
Fluoren	2,36	3,32	1,5
Anisol	2,0	3,18	1,25
p-Nitrotoluol	4,5	2,4	2,82
Aldrin	0,46	3,48	0,29
Heptachlor	0,74	5,28	0,46
p,p'-DDT	1,45	8,1	0,91
Äther	6,0	-	3,75
Essigsäuremethylester	11,6	-	7,25

Tabelle 17

Kolonne 15

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-COOH-p$

Mobile Phase: n-Heptan

L = 50.1 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.1 • 10^{-8} cm^2,

T = 25.0 °C, η = 0.395 cP, Δp = 17.8 at, $\bar{u}$ = 1.88 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,44	1,6	0,28
Toluol	0,46	1,66	0,3
p-Xylol	0,48	1,8	0,31
Thionaphthen	0,84	2,03	0,54
1,5-Dimethylnaphthalin	0,88	2,52	0,57
Acenaphthen	1,22	2,92	0,79
9,10-Dihydrophenanthren	1,43	3,15	0,92
Anthracen	1,55	2,7	1,0
Phenanthren	1,6	2,82	1,03
Fluoren	1,86	3,23	1,2
Anisol	2,22	2,35	1,43
p-Nitrotoluol	4,9	2,35	3,16
Aldrin	0,5	3,22	0,32
Heptachlor	0,78	4,8	0,5
p,p'-DDT	1,34	7,05	0,86
Äther	8,7	-	5,61
Essigsäuremethylester	13,6	-	8,77

Tabelle 18

Kolonne 16

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_5H_4N$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.0$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 1.96 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 25.0\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.395$ cP, $\Delta p = 19.0$ at, $\bar{u} = 1.88$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,26	1,74	0,19
Toluol	0,27	1,74	0,2
p-Xylol	0,29	1,8	0,21
Thionaphthen	0,66	2,26	0,48
1,5-Dimethylnaphthalin	0,66	2,62	0,48
Acenaphthen	1,0	2,87	0,73
9,10-Dihydrophenanthren	1,0	3,0	0,73
Anthracen	1,38	2,88	1,0
Phenanthren	1,42	3,0	1,03
Fluoren	2,22	3,92	1,61
Anisol	1,6	2,52	1,16
p-Nitrotoluol	4,65	2,8	3,37
Aldrin	0,41	3,35	0,3
Heptachlor	0,55	4,3	0,4
p,p'-DDT	1,36	8,8	0,99
Äther	5,6	-	4,06
Essigsäuremethylester	9,0	-	6,52

Tabelle 19

Kolonne 17

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.3$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.35 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 23.5\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.402$ cP, $\Delta p = 16.3$ at, $\bar{u} = 1.89$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,36	1,78	0,33
Toluol	0,39	1,92	0,35
p-Xylol	0,41	1,92	0,37
Thionaphthen	0,7	2,56	0,64
1,5-Dimethylnaphthalin	0,72	2,72	0,65
Acenaphthen	0,98	3,0	0,89
9,10-Dihydrophenanthren	1,22	3,18	1,11
Anthracen	1,1	2,7	1,0
Phenanthren	1,2	2,84	1,1
Fluoren	1,68	3,2	1,53
Anisol	2,36	2,55	2,14
p-Nitrotoluol	5,95	2,05	5,4
Aldrin	0,46	3,42	0,42
Heptachlor	0,71	5,3	0,64
p,p'-DDT	1,3	8,85	1,2
Äther	8,1	-	7,35
Essigsäuremethylester	-	-	-

Tabelle 20

Kolonne 18

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-CN-p$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.0$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.04 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 24.8\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.396$ cP, $\Delta p = 18.4$ at, $\bar{u} = 1.9$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,38	1,46	0,31
Toluol	0,4	1,62	0,33
p-Xylol	0,44	1,74	0,36
Thionaphthen	0,76	1,98	0,62
1,5-Dimethylnaphthalin	0,81	2,4	0,66
Acenaphthen	1,16	2,4	0,95
9,10-Dihydrophenanthren	1,35	3,0	1,1
Anthracen	1,22	2,72	1,0
Phenanthren	1,26	2,62	1,03
Fluoren	1,68	3,05	1,38
Anisol	3,15	2,45	2,58
p-Nitrotoluol	4,1	5,8	3,36
Aldrin	0,46	3,35	0,38
Heptachlor	0,72	3,5	0,59
p,p'-DDT	1,27	6,75	1,04
Äther	15,3	-	12,54
Essigsäuremethylester	-	-	-

Tabelle 21

Kolonne 19

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p$

Mobile Phase: n-Heptan

$L = 50.0$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.32 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 23.6\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.401$ cP, $\Delta p = 16.4$ at, $\bar{u} = 1.9$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Anthracen)
Benzol	0,32	1,84	0,09
Toluol	0,32	1,97	0,09
p-Xylol	0,31	2,0	0,09
Thionaphthen	1,46	3,14	0,4
1,5-Dimethylnaphthalin	1,17	3,64	0,32
Acenaphthen	2,5	4,0	0,69
9,10-Dihydrophenanthren	1,8	3,76	0,49
Anthracen	3,64	3,68	1,0
Phenanthren	3,9	3,96	1,07
Fluoren	6,62	4,35	1,82
Anisol	1,22	2,42	0,34
p-Nitrotoluol	5,32	2,64	1,46
Aldrin	0,66	4,43	0,18
Heptachlor	0,88	4,78	0,24
p,p'-DDT	4,23	7,25	1,16
Äther	0,81	2,2	0,22
Essigsäuremethylester	2,66	2,8	0,73
2-Phenylnaphthalin	4,1	3,95	1,12
Fluoranthen	4,74	4,12	1,3
1,2-Benzofluoren	5,6	4,41	1,54
Ameisensäuremethylester	2,35	2,25	0,65
Propionsäuremethylester	2,38	3,94	0,65
Aceton	7,88	3,67	2,16
Acetophenon	7,6	3,3	2,09
Benzoesäuremethylester	3,5	3,5	0,96
Benzaldehyd	4,84	4,46	1,33
Benzonitril	5,8	2,17	1,59

Tabelle 3.1

Kolonne 1

Stationäre Phase: Silicagel
Mobile Phase: Methanol
L = 50.5 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 2.06 • 10^{-8} cm^2,
T = 25.0 °C, η = 0.551 cP, Δp = 25.6 at, $\bar{u}$ = 1.89 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	2,21	0,8
n-Butanol	0,04	2,14	0,4
Diäthylenglycol	0,18	3,16	1,8
Polyäthylenglycol 200	0,38	6,71	3,8
Dipropylenglycol	0,08	3,12	0,8
Polypropylenglycol 400	0,08	6,42	0,8
Äther	0,05	1,84	0,5
Dimethylformamid	0,32	2,5	3,2
Ameisensäuremethylester	0,08	1,43	0,8
Essigsäuremethylester	0,07	2,3	0,7
Acetonitril	0,12	1,53	1,2
Aceton	0,1	1,52	1,0
Acetylaceton	0,14	3,58	1,4
Essigsäure	0,14	5,48	1,4
Wasser	0,21	3,32	2,1
Benzol	0,03	1,76	0,3
Phenol	0,01	2,35	0,1
Benzylalkohol	0,05	2,51	0,5
Benzonitril	0,05	1,87	0,5
p-Toluidin	0,1	2,28	1,0
Tetrahydrofuran	0,12	1,85	1,2
Pyridin	0,25	2,25	2,5
α-Picolin	0,22	2,68	2,2
2,4-Lutidin	0,26	3,1	2,6
2,4,6-Kollidin	0,39	3,98	3,9
Tetrahydrochinolin	0,06	2,12	0,6
Isochinolin	0,16	2,63	1,6
Chinoxalin	0,21	2,24	2,1

Tabelle 5.1

Kolonne 3

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_{17}-CH_3$
Mobile Phase: Methanol
L = 50.8 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $2.3 \cdot 10^{-8}$ cm^2,
T = 25.2 °C, η = 0.548 cP, Δp = 23.2 at, $\bar{u}$ = 1.92 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,05	2,25	0,83
n-Butanol	0,02	2,06	0,33
Diäthylenglycol	0,08	2,43	1,33
Polyäthylenglycol 200	0,15	4,61	2,5
Dipropylenglycol	0,04	2,7	0,66
Polypropylenglycol 400	0,02	4,4	0,33
Äther	0,04	1,63	0,66
Dimethylformamid	0,22	2,18	3,66
Ameisensäuremethylester	0,07	1,3	1,16
Essigsäuremethylester	0,06	1,36	1,0
Acetonitril	0,08	1,35	1,33
Aceton	0,06	1,36	1,0
Acetylaceton	0,57	-	9,5
Essigsäure	0,27	5,72	4,5
Wasser	0,11	2,63	1,83
Benzol	0,06	1,62	1,0
Phenol	0,02	2,15	0,33
Benzylalkohol	0,03	2,17	0,5
Benzonitril	0,06	1,62	1,0
p-Toluidin	0,14	2,25	2,33
Tetrahydrofuran	0,09	1,55	1,5
Pyridin	0,96	-	16,0
α -Picolin	0,38	4,05	6,33
2,4-Lutidin	0,59	6,25	9,83
2,4,6-Kollidin	0,47	5,3	7,83
Tetrahydrochinolin	0,08	2,07	1,33
Isochinolin	1,24	-	20,66
Chinoxalin	0,14	2,29	2,33

Tabelle 7.1

Kolonne 5

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$
Mobile Phase: Methanol
L = 49.9 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.12 · 10^{-8} cm^2,
T = 23.8 °C, η = 0.560 cP, Δp = 25.0 at, $\bar{u}$ = 1.89 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,05	1,71	0,83
n-Butanol	0,02	1,78	0,33
Diäthylenglycol	0,1	2,45	1,66
Polyäthylenglycol 200	0,16	3,32	2,66
Dipropylenglycol	0,05	2,32	0,83
Polypropylenglycol 400	0,01	3,69	0,16
Äther	0,08	1,62	1,34
Dimethylformamid	0,19	1,82	3,16
Ameisensäuremethylester	0,04	1,18	0,66
Essigsäuremethylester	0,02	1,41	0,33
Acetonitril	0,12	1,2	2,0
Aceton	0,06	1,3	1,0
Acetylaceton	2,8	-	46,6
Essigsäure	4,15	-	69,2
Wasser	0,14	3,04	2,33
Benzol	0,04	1,2	0,66
Phenol	0,02	2,45	0,33
Benzylalkohol	0,04	1,93	0,66
Benzonitril	0,06	1,6	1,0
p-Toluidin	0,08	1,79	1,33
Tetrahydrofuran	0,06	1,45	1,0
Pyridin	0,14	5,72	2,33
α -Picolin	0,1	1,84	1,66
2,4-Lutidin	0,08	1,82	1,33
2,4,6-Kollidin	0,06	1,96	1,0
Tetrahydrochinolin	0,06	1,87	1,0
Isochinolin	0,12	2,24	2,0
Chinoxalin	0,11	1,98	1,83

Tabelle 8.1

Kolonne 6

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-SO_3H$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $1.52 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

T = 24.0 °C, η = 0.558 cP, Δp = 33.7 at, $\bar{u}$ = 1.84 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	1,85	0,67
n-Butanol	0,05	2,06	0,42
Diäthylenglycol	0,16	2,52	1,33
Polyäthylenglycol 200	0,19	4,82	1,58
Dipropylenglycol	0,09	2,87	0,75
Polypropylenglycol 400	0,05	5,92	0,42
Äther	0,06	1,9	0,5
Dimethylformamid	0,29	2,1	2,4
Ameisensäuremethylester	0,11	1,24	0,95
Essigsäuremethylester	0,09	1,62	0,75
Acetonitril	0,12	1,56	1,0
Aceton	0,12	1,8	1,0
Acetylaceton	0,36	-	3,0
Essigsäure	0,15	3,4	1,25
Wasser	0,12	2,14	1,0
Benzol	0,05	1,84	0,42
Phenol	0,05	2,35	0,42
Benzylalkohol	0,07	3,0	0,59
Benzonitril	0,07	2,18	0,59
p-Toluidin	0,09	2,92	0,75
Tetrahydrofuran	0,12	2,34	1,0
Pyridin	0,28	3,6	2,33
α -Picolin	0,21	2,76	1,75
2,4-Lutidin	0,21	3,06	1,75
2,4,6-Kollidin	0,15	3,0	1,25
Tetrahydrochinolin	0,07	2,3	0,59
Isochinolin	0,28	4,56	2,33
Chinoxalin	0,16	2,68	1,33

Tabelle 9.1

Kolonne 7

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_3-COOH$

Mobile Phase: Methanol

$L = 50.1$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.2 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 23.8\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.560$ cP, $\Delta p = 23.0$ at, $\bar{u} = 1.8$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,07	1,78	0,7
n-Butanol	0,04	2,0	0,4
Diäthylenglycol	0,11	2,55	1,1
Polyäthylenglycol 200	0,22	4,65	2,2
Dipropylenglycol	0,08	2,6	0,8
Polypropylenglycol 400	0,02	4,05	0,2
Äther	0,04	1,6	0,4
Dimethylformamid	0,3	1,9	3,0
Ameisensäuremethylester	0,06	1,22	0,6
Essigsäuremethylester	0,05	1,3	0,5
Acetonitril	0,18	1,22	1,8
Aceton	0,1	1,44	1,0
Acetylaceton	0,42	-	4,2
Essigsäure	1,5	-	15,0
Wasser	0,11	2,3	1,1
Benzol	0,02	1,66	0,2
Phenol	0,02	1,5	0,2
Benzylalkohol	0,12	2,15	1,2
Benzonitril	0,04	2,05	0,4
p-Toluidin	0,12	2,17	1,2
Tetrahydrofuran	0,09	2,57	0,9
Pyridin	0,24	1,75	2,4
α-Picolin	0,21	2,05	2,1
2,4-Lutidin	0,19	2,3	1,9
2,4,6-Kollidin	0,16	2,25	1,6
Tetrahydrochinolin	0,1	1,92	1,0
Isochinolin	0,22	2,25	2,2
Chinoxalin	0,15	2,2	1,5

Tabelle 10.1

Kolonne 8

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_{10}-COOH$

Mobile Phase: Methanol

L = 49.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 1.5 • 10^{-8} cm^2,

T = 25.0 °C, η = 0.551 cP, Δp = 33.0 at, $\bar{u}$ = 1.84 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,06	2,07	0,5
n-Butanol	0,05	2,36	0,42
Diäthylenglycol	0,14	2,48	1,16
Polyäthylenglycol 200	0,24	3,62	2,0
Dipropylenglycol	0,11	2,37	0,92
Polypropylenglycol 400	0,03	4,02	0,25
Äther	0,07	1,72	0,58
Dimethylformamid	0,32	2,26	2,66
Ameisensäuremethylester	0,1	1,16	0,8
Essigsäuremethylester	0,08	1,54	0,67
Acetonitril	0,13	1,62	1,08
Aceton	0,12	1,78	1,0
Acetylaceton	0,22	7,1	1,84
Essigsäure	0,29	7,2	2,42
Wasser	0,12	2,4	1,0
Benzol	0,03	1,74	0,25
Phenol	0,04	2,45	0,33
Benzylalkohol	0,06	2,54	0,5
Benzonitril	0,06	2,04	0,5
p-Toluidin	0,09	2,8	0,75
Tetrahydrofuran	0,11	2,23	0,92
Pyridin	0,2	2,8	1,67
α-Picolin	0,18	2,55	1,5
2,4-Lutidin	0,16	3,02	1,33
2,4,6-Kollidin	0,14	3,0	1,16
Tetrahydrochinolin	0,08	2,65	0,67
Isochinolin	0,16	2,98	1,33
Chinoxalin	0,18	2,28	1,5

Tabelle 11.1

Kolonne 9

Stationäre Phase: $\equiv Si-N(CH_3)-(CH_2)_2-CN$

Mobile Phase: Methanol

L = 49.8 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.14 • 10^{-8} cm^2,

T = 24.8 °C, η = 0.553 cP, Δp = 24.3 at, $\bar{u}$ = 1.89 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,07	2,73	0,82
n-Butanol	0,03	2,56	0,29
Diäthylenglycol	0,08	3,18	0,94
Polyäthylenglycol 200	0,12	3,81	1,41
Dipropylenglycol	0,04	3,3	0,47
Polypropylenglycol 400	0,02	5,0	0,24
Äther	0,04	1,96	0,47
Dimethylformamid	0,24	2,6	2,82
Ameisensäuremethylester	0,045	1,38	0,53
Essigsäuremethylester	0,04	1,86	0,47
Acetonitril	0,125	1,93	1,47
Aceton	0,085	1,8	1,0
Acetylaceton	0,15	5,61	1,76
Essigsäure	1,38	9,85	16,2
Wasser	0,15	3,4	1,76
Benzol	0,04	1,88	0,47
Phenol	0,04	2,0	0,47
Benzylalkohol	0,06	2,7	0,71
Benzonitril	0,06	2,15	0,71
p-Toluidin	0,13	2,81	1,53
Tetrahydrofuran	0,09	2,1	1,06
Pyridin	0,23	2,98	2,71
α -Picolin	0,14	2,77	1,65
2,4-Lutidin	0,14	2,8	1,65
2,4,6-Kollidin	0,08	3,1	0,94
Tetrahydrochinolin	0,1	2,4	1,18
Isochinolin	0,23	3,52	2,71
Chinoxalin	0,18	2,9	2,12

Tabelle-12.1

Kolonne 10

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=C(CH_3)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.05 · 10^{-8} cm^2,

T = 25.0 °C, η = 0.551 cP, Δp = 24.2 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol.....	0,05	2,5	1,67
n-Butanol.....	0,02	3,3	0,67
Diäthylenglycol.....	0,04	1,88	1,33
Polyäthylenglycol 200.....	0,12	3,05	4,0
Dipropylenglycol.....	0,02	2,32	0,67
Polypropylenglycol 400.....	0,02	3,83	0,67
Äther.....	0,01	1,42	0,33
Dimethylformamid.....	0,1	1,45	3,33
Ameisensäuremethylester....	0,03	1,14	1,0
Essigsäuremethylester.....	0,01	2,32	0,33
Acetonitril.....	0,06	2,27	2,0
Aceton.....	0,03	2,47	1,0
Acetylaceton.....	0,07	3,4	2,33
Essigsäure.....	0,29	-	9,65
Wasser.....	1,0	3,47	33,3
Benzol.....	0,02	2,0	0,67
Phenol.....	0,02	1,53	0,67
Benzylalkohol.....	0,02	1,88	0,67
Benzonitril.....	0,02	3,15	0,67
p-Toluidin.....	0,07	2,65	2,33
Tetrahydrofuran.....	0,04	3,12	1,34
Pyridin.....	0,13	4,8	4,33
α -Picolin.....	0,13	2,92	4,33
2,4-Lutidin.....	0,14	4,26	4,66
2,4,6-Kollidin.....	0,09	3,95	3,0
Tetrahydrochinolin.....	0,06	2,45	2,0
Isochinolin.....	0,15	3,22	5,0
Chinoxalin.....	0,1	2,95	3,33

Tabelle 14.1

Kolonne 12

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_5$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.25 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.6 °C, η = 0.554 cP, Δp = 23.3 at, $\bar{u}$ = 1.89 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,06	1,87	0,54
n-Butanol	0,02	2,03	0,18
Diäthylenglycol	0,1	2,62	0,91
Polyäthylenglycol 200	0,17	4,32	1,54
Dipropylenglycol	0,05	2,75	0,45
Polypropylenglycol 400	0,03	4,28	0,27
Äther	0,05	1,62	0,45
Dimethylformamid	0,29	2,3	2,63
Ameisensäuremethylester	0,07	1,34	0,63
Essigsäuremethylester	0,06	1,52	0,54
Acetonitril	0,12	1,4	1,1
Aceton	0,11	1,27	1,0
Acetylaceton	0,14	2,16	1,27
Essigsäure	0,2	4,3	1,82
Wasser	0,23	3,72	2,1
Benzol	0,02	1,42	0,18
Phenol	0,02	2,12	0,18
Benzylalkohol	0,04	2,03	0,36
Benzonitril	0,04	1,7	0,36
p-Toluidin	0,06	2,45	0,54
Tetrahydrofuran	0,1	1,7	0,91
Pyridin	0,21	2,23	1,91
α -Picolin	0,17	2,35	1,54
2,4-Lutidin	0,2	2,45	1,82
2,4,6-Kollidin	0,22	2,97	2,0
Tetrahydrochinolin	0,05	2,14	0,45
Isochinolin	0,22	7,5	2,0
Chinoxalin	0,16	2,32	1,45

Tabelle 15.1

Kolonne 13

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-NO_2-p$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.2 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 1.95 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.0 °C, η = 0.558 cP, Δp = 27.2 at, $\bar{u}$ = 1.9 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	1,47	0,8
n-Butanol	0,04	1,7	0,4
Diäthylenglycol	0,1	2,3	1,0
Polyäthylenglycol 200	0,18	3,0	1,8
Dipropylenglycol	0,1	2,0	1,0
Polypropylenglycol 400	0,04	3,42	0,4
Äther	0,08	1,3	0,8
Dimethylformamid	0,28	1,72	2,8
Ameisensäuremethylester	0,08	1,04	0,8
Essigsäuremethylester	0,08	1,08	0,8
Acetonitril	0,12	1,14	1,2
Aceton	0,1	1,21	1,0
Acetylaceton	0,22	2,38	2,2
Essigsäure	0,36	6,23	3,6
Wasser	0,2	3,26	2,0
Benzol	0,04	1,16	0,4
Phenol	0,04	1,71	0,4
Benzylalkohol	0,06	1,85	0,6
Benzonitril	0,06	1,5	0,6
p-Toluidin	0,1	1,93	1,0
Tetrahydrofuran	0,12	1,24	1,2
Pyridin	0,23	1,76	2,3
α-Picolin	0,18	2,0	1,8
2,4-Lutidin	0,2	1,91	2,0
2,4,6-Kollidin	0,18	2,1	1,8
Tetrahydrochinolin	0,08	1,84	0,8
Isochinolin	0,18	1,97	1,8
Chinoxalin	0,18	1,77	1,8

Tabelle 16.1

Kolonne 14

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-CN-p$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.28 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.4 °C, η = 0.555 cP, Δp = 22.8 at, $\bar{u}$ = 1.88 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	1,92	0,72
n-Butanol	0,03	2,08	0,27
Diäthylenglycol	0,12	2,28	1,1
Polyäthylenglycol 200	0,18	3,44	1,63
Dipropylenglycol	0,08	2,47	0,72
Polypropylenglycol 400	0,02	3,86	0,18
Äther	0,07	1,46	0,64
Dimethylformamid	0,29	1,96	2,64
Ameisensäuremethylester	0,07	1,15	0,64
Essigsäuremethylester	0,06	1,25	0,54
Acetonitril	0,13	1,18	1,2
Aceton	0,11	1,32	1,0
Acetylaceton	0,26	-	2,36
Essigsäure	0,13	3,18	1,18
Wasser	0,17	2,68	1,54
Benzol	0,05	1,34	0,45
Phenol	0,05	1,6	0,45
Benzylalkohol	0,05	1,87	0,45
Benzonitril	0,05	1,54	0,45
p-Toluidin	0,08	2,04	0,72
Tetrahydrofuran	0,13	1,42	1,18
Pyridin	0,22	1,98	2,0
α-Picolin	0,19	2,21	1,72
2,4-Lutidin	0,19	2,44	1,72
2,4,6-Kollidin	0,24	2,9	2,18
Tetrahydrochinolin	0,06	1,87	0,54
Isochinolin	0,17	2,06	1,54
Chinoxalin	0,18	2,18	1,63

Tabelle 17.1

Kolonne 15

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-COOH-p$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.1 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $2.35 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

T = 25.0 °C, η = 0.551 cP, Δp = 22.2 at, $\bar{u}$ = 1.89 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	1,79	0,64
n-Butanol	0,04	1,94	0,32
Diäthylenglycol	0,12	2,49	0,96
Polyäthylenglycol 200	0,22	3,2	1,76
Dipropylenglycol	0,1	2,76	0,8
Polypropylenglycol 400	0,03	4,18	0,24
Äther	0,1	1,38	0,8
Dimethylformamid	0,36	2,05	2,88
Ameisensäuremethylester	0,1	1,2	0,8
Essigsäuremethylester	0,07	1,48	0,56
Acetonitril	0,14	1,32	1,12
Aceton	0,125	1,28	1,0
Acetylaceton	0,14	1,82	1,12
Essigsäure	0,16	2,71	1,28
Wasser	0,25	3,86	2,0
Benzol	0,04	1,34	0,32
Phenol	0.09	1,68	0,72
Benzylalkohol	0,07	1,66	0,56
Benzonitril	0,08	1,53	0,64
p-Toluidin	0,1	1,92	0,8
Tetrahydrofuran	0,12	1,42	0,96
Pyridin	0,25	2,04	2,0
α -Picolin	0,2	2,46	1,6
2,4-Lutidin	0,26	2,4	2,08
2,4,6-Kollidin	0,33	3,45	2,64
Tetrahydrochinolin	0,1	1,75	0,8
Isochinolin	0,2	2,21	1,6
Chinoxalin	0,2	2,13	1,6

Tabelle 19.1

Kolonne 17

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$

Mobile Phase: Methanol

$L = 50.3$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.3 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 23.5\ ^{o}C$, $\eta = 0.565$ cP, $\Delta p = 23.0$ at, $\bar{u} = 1.86$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	1,98	0,73
n-Butanol	0,04	2,25	0,37
Diäthylenglycol	0,14	3,3	1,27
Polyäthylenglycol 200	0,21	4,9	1,91
Dipropylenglycol	0,08	3,3	0,73
Polypropylenglycol 400	0,04	-	0,37
Äther	0,05	1,72	0,46
Dimethylformamid	0,26	1,68	2,36
Ameisensäuremethylester	0,08	1,42	0,73
Essigsäuremethylester	0,07	1,5	0,64
Acetonitril	0,14	1,12	1,27
Aceton	0,11	1,46	1,0
Acetylaceton	0,2	2,63	1,82
Essigsäure	0,22	4,15	2,0
Wasser	0,12	2,0	1,1
Benzol	0,08	1,58	0,73
Phenol	0,02	1,92	0,2
Benzylalkohol	0,03	2,36	0,27
Benzonitril	0,06	1,66	0,55
p-Toluidin	0,08	2,48	0,73
Tetrahydrofuran	0,08	3,6	0,73
Pyridin	0,23	2,27	2,1
α-Picolin	0,18	2,34	1,64
2,4-Lutidin	0,19	2,52	1,73
2,4,6-Kollidin	0,19	-	1,73
Tetrahydrochinolin	0,08	2,4	0,73
Isochinolin	0,16	2,85	1,45
Chinoxalin	0,17	2,6	1,55

Tabelle 20.1

Kolonne 18

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4CN-p$

Mobile Phase: Methanol

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.08 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.8 °C, η = 0.553 cP, Δp = 24.5 at, $\bar{u}$ = 1.85 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,08	1,8	0,73
n-Butanol	0,05	2,06	0,46
Diäthylenglycol	0,14	2,12	1,27
Polyäthylenglycol 200	0,2	4,62	1,82
Dipropylenglycol	0,09	2,9	0,82
Polypropylenglycol 400	0,02	4,75	0,18
Äther	0,08	1,75	0,73
Dimethylformamid	0,3	1,84	2,72
Ameisensäuremethylester	0,11	1,38	1,0
Essigsäuremethylester	0,09	1,57	0,82
Acetonitril	0,12	1,34	1,09
Aceton	0,11	1,52	1,0
Acetylaceton	0,36	6,3	3,27
Essigsäure	0,16	3,04	1,45
Wasser	0,12	2,03	1,09
Benzol	0,03	1,52	0,27
Phenol	0,04	2,08	0,37
Benzylalkohol	0,04	2,08	0,37
Benzonitril	0,06	1,74	0,55
p-Toluidin	0,09	2,2	0,82
Tetrahydrofuran	0,09	3,35	0,82
Pyridin	0,2	2,23	1,82
α-Picolin	0,2	2,32	1,82
2,4-Lutidin	0,23	2,7	2,1
2,4,6-Kollidin	0,28	3,26	2,54
Tetrahydrochinolin	0,08	2,07	0,73
Isochinolin	0,16	2,43	1,45
Chinoxalin	0,15	2,36	1,36

Tabelle 21.1

Kolonne 19

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p$

Mobile Phase: Methanol

$L = 50.0$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 2.26 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 25.0\ ^{o}C$, $\eta = 0.551$ cP, $\Delta p = 23.0$ at, $\bar{u} = 1.89$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (Aceton)
Äthanol	0,11	2,2	0,84
n-Butanol	0,06	2,16	0,46
Diäthylenglycol	0,15	2,67	1,15
Polyäthylenglycol 200	0,26	4,95	2,0
Dipropylenglycol	0,12	2,7	0,92
Polypropylenglycol 400	0,04	4,92	0,31
Äther	0,08	1,55	0,61
Dimethylformamid	0,34	2,28	2,61
Ameisensäuremethylester	0,1	1,27	0,77
Essigsäuremethylester	0,1	1,56	0,77
Acetonitril	0,15	1,37	1,15
Aceton	0,13	1,44	1,0
Acetylaceton	0,32	-	2,46
Essigsäure	0,34	6,54	2,61
Wasser	0,2	2,94	1,54
Benzol	0,03	1,42	0,23
Phenol	0,06	2,2	0,46
Benzylalkohol	0,05	2,14	0,38
Benzonitril	0,07	1,8	0,54
p-Toluidin	0,11	2,15	0,84
Tetrahydrofuran	0,14	1,68	1,08
Pyridin	0,26	4,06	2,0
α -Picolin	0,24	2,27	1,84
2,4-Lutidin	0,21	2,82	1,62
2,4,6-Kollidin	0,3	2,95	2,31
Tetrahydrochinolin	0,09	2,13	0,7
Isochinolin	0,22	2,65	1,69
Chinoxalin	0,21	2,32	1,61

Tabelle 3.2

Kolonne 1

Stationäre Phase: Silicagel
Mobile Phase: Wasser
$L = 50.5$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 1.94 \cdot 10^{-8}$ cm^2,
$T = 23.5\ ^{o}C$, $\eta = 0.922$ cP, $\Delta p = 47.0$ at, $\bar{u} = 1.95$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,03	3,04	0,055
Äthanol	0,12	4,04	0,22
n-Propanol	0,2	5,08	0,37
Isopropanol	0,18	5,42	0,33
n-Butanol	0,25	5,28	0,465
tert. Butanol	0,26	7,24	0,48
n-Amylalkohol	0,32	9,9	0,59
Isoamylalkohol	0,54	12,6	1,0
Diäthylenglycol	0,2	5,6	0,37
Polyäthylenglycol 200	0,65	-	1,2
Dipropylenglycol	0,46	11,0	0,85
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,44	7,45	0,815
Äther	0,71	10,3	1,32
Dimethylformamid	0,76	7,6	1,41
Ameisensäureäthylester	0,37	6,1	0,685
Ameisensäuremethylester	0,2	4,26	0,37
Essigsäuremethylester	0,26	3,86	0,48
Propionsäuremethylester	0,42	8,12	0,775
Buttersäuremethylester	0,54	9,7	1,0
Acetonitril	0,2	4,1	0,37
Aceton	0,36	5,8	0,67
Essigsäure	0,04	5,78	0,075

Tabelle 3.2

Kolonne 1

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,1	4,42	0,185
Benzylalkohol	0,25	8,55	0,465
3-Phenylpropanol	0,48	14,2	0,89
Benzonitril	0,76	10,6	1,41
p-Toluidin	1,03	18,4	1,91
Pyridin	-	-	-
γ-Aminobuttersäure	0,54	7,28	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	1,8	11,5	3,33
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,91	11,3	1,68
Betain	1,22	8,94	2,26
Glycocoll	4,0	-	7,4
DL-α-Alanin	4,8	-	8,9
L-γ-Hydroxyprolin	5,2	-	9,6
DL-Threonin	-	-	-
DL-Serin	-	-	-

Tabelle 4.2

Kolonne 2

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-CH_3$

Mobile Phase: Wasser

L = 49.3 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 2.0 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.0 °C, η = 0.910 cP, Δp = 38.0 at, $\bar{u}$ = 1.7 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,08	2,37	0,57
Äthanol	0,14	3,1	1,0
n-Propanol	0,22	3,83	1,57
Isopropanol	0,2	3,95	1,43
n-Butanol	0,34	5,14	2,43
tert. Butanol	0,24	5,0	1,71
n-Amylalkohol	0,32	6,06	2,29
Isoamylalkohol	0,65	-	4,64
Diäthylenglycol	0,2	4,38	1,43
Polyäthylenglycol 200	0,7	-	5,0
Dipropylenglycol	0,44	8,4	3,14
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,33	5,42	2,36
Äther	0,63	5,32	4,5
Dimethylformamid	0,67	6,6	4,79
Ameisensäureäthylester	0,25	4,37	1,79
Ameisensäuremethylester	0,26	3,48	1,86
Essigsäuremethylester	0,25	3,58	1,79
Propionsäuremethylester	0,31	4,83	2,21
Buttersäuremethylester	0,82	-	5,86
Acetonitril	0,27	2,36	1,93
Aceton	0,36	3,77	2,57
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 4.2

Kolonne 2

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,08	3,54	0,57
Benzylalkohol	0,32	9,75	2,29
3-Phenylpropanol	0,47	9,47	3,36
Benzonitril	0,58	12,7	4,14
p-Toluidin	0,44	10,8	3,14
Pyridin	2,04	11,6	14,57
γ-Aminobuttersäure	0,14	4,51	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,31	6,42	2,21
α-Aminoisobuttersäure	0,9	-	6,43
DL-α-Aminobuttersäure	1,3	-	9,28
β-Alanin	0,15	5,27	1,07
Betain	0,7	6,67	5,0
Glycocoll	0,35	10,0	2,5
DL-α-Alanin	0,23	7,25	1,64
L-γ-Hydroxyprolin	0,31	-	2,21
DL-Threonin	0,15	9,3	1,07
DL-Serin	0,38	-	2,71

Tabelle 5.2

Kolonne 3

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_{17}-CH_3$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.8 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.22 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 39.0 at, $\bar{u}$ = 1.86 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,06	2,94	0,25
Äthanol	0,22	4,76	0,91
n-Propanol	0,44	7,0	1,83
Isopropanol	0,37	6,7	1,54
n-Butanol	0,7	7,62	2,92
tert. Butanol	0,48	7,7	2,0
n-Amylalkohol	1,4	-	5,83
Isoamylalkohol	2,75	-	11,46
Diäthylenglycol	0,2	5,18	0,83
Polyäthylenglycol 200	0,62	-	2,58
Dipropylenglycol	0,69	-	2,88
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,56	8,7	2,33
Äther	1,36	-	5,66
Dimethylformamid	0,96	9,75	4,0
Ameisensäureäthylester	0,6	8,2	2,5
Ameisensäuremethylester	0,26	4,75	1,08
Essigsäuremethylester	0,38	4,94	1,56
Propionsäuremethylester	1,0	-	4,16
Buttersäuremethylester	2,16	-	9,0
Acetonitril	0,22	4,42	0,91
Aceton	0,53	6,3	2,21
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 5.2

Kolonne 3

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,23	4,62	0,96
Benzylalkohol	1,17	9,65	4,88
3-Phenylpropanol	4,15	-	17,3
Benzonitril	2,4	-	10,0
p-Toluidin	2,5	-	10,41
Pyridin	4,28	-	17,83
γ-Aminobuttersäure	0,24	5,3	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,26	6,6	1,08
α-Aminoisobuttersäure	1,02	-	4,25
DL-α-Aminobuttersäure	1,34	-	5,58
β-Alanin	0,15	4,83	0,63
Betain	0,94	8,0	3,9
Glycocoll	0,56	11,6	2,33
DL-α-Alanin	0,6	12,8	2,5
L-γ-Hydroxyprolin	0,8	-	3,33
DL-Threonin	0,94	-	3,92
DL-Serin	1,3	-	5,4

Tabelle 6.2

Kolonne 4

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_6-NH_2$
Mobile Phase: Wasser
L = 50.3 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = $1.48 \cdot 10^{-8}$ cm^2,
T = 23.8 °C, η = 0.913 cP, Δp = 56.0 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,0	2,83	0,0
Äthanol	0,07	3,5	0,35
n-Propanol	0,1	4,55	0,5
Isopropanol	0,14	4,62	0,7
n-Butanol	0,23	5,55	1,15
tert. Butanol	0,2	5,32	1,0
n-Amylalkohol	0,26	6,38	1,3
Isoamylalkohol	0,28	8,6	1,4
Diäthylenglycol	0,14	4,2	0,7
Dipropylenglycol	0,28	6,61	1,4
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,26	4,9	1,3
Ameisensäureäthylester	0,2	4,0	1,0
Essigsäuremethylester	0,2	3,4	1,0
Acetonitril	0,12	2,68	0,6
Aceton	0,28	3,31	1,4
Essigsäure	0,03	4,92	0,15
γ-Aminobuttersäure	0,2	4,5	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,31	7,32	1,55
β-Alanin	0,1	4,85	0,5
Betain	0,24	6,74	1,2
Glycocoll	0,09	4,55	0,45
DL-α-Alanin	0,03	4,4	0,15
L-γ-Hydroxyprolin	0,18	6,8	0,9
DL-Threonin	0,38	-	1,9
DL-Serin	0,4	-	2,0

Tabelle 7.2

Kolonne 5

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH_2$

Mobile Phase: Wasser

L = 49.9 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.1 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 40.5 at, $\bar{u}$ = 1.85 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,08	2,45	0,29
Äthanol	0,15	3,12	0,54
n-Propanol	0,26	3,95	0,93
Isopropanol	0,22	4,22	0,8
n-Butanol	0,29	4,05	1,04
tert. Butanol	0,31	5,6	1,1
n-Amylalkohol	0,45	6,95	1,61
Isoamylalkohol	0,94	8,89	3,36
Diäthylenglycol	0,2	3,43	0,71
Polyäthylenglycol 200	0,6	-	2,14
Dipropylenglycol	0,39	6,78	1,4
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,37	5,32	1,32
Äther	0,55	3,45	1,96
Dimethylformamid	0,66	5,15	2,36
Ameisensäureäthylester	0,27	3,81	0,97
Ameisensäuremethylester	0,23	3,08	0,83
Essigsäuremethylester	0,26	3,15	0,93
Propionsäuremethylester	0,28	5,33	1,0
Buttersäuremethylester	0,49	8,4	1,75
Acetonitril	0,21	2,92	0,75
Aceton	0,38	4,0	1,36
Essigsäure	0,02	5,35	0,08

Tabelle 7.2

Kolonne 5

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,09	3,6	0,32
Benzylalkohol	0,3	5,56	1,07
3-Phenylpropanol	0,44	8,12	1,57
Benzonitril	0,75	6,75	2,68
p-Toluidin	1,1	5,94	3,93
Pyridin	3,7	-	13,2
γ-Aminobuttersäure	0,28	5,45	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,96	11,0	3,43
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	1,0	10,2	3,57
Betain	0,95	5,74	3,4
Glycocoll	2,36	-	8,5
DL-α-Alanin	2,73	-	9,75
L-γ-Hydroxyprolin	2,9	-	10,36
DL-Threonin	3,65	-	13,0
DL-Serin	4,73	-	16,9

Tabelle 8.2

Kolonne 6

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-SO_3H$
Mobile Phase: Wasser
L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 1.58 • 10^{-8} cm^2,
T = 23.8 °C, η = 0.913 cP, Δp = 53.4 at, $\bar{u}$ = 1.85 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,03	2,45	0,1
Äthanol	0,1	3,22	0,33
n-Propanol	0,16	4,33	0,53
Isopropanol	0,16	4,2	0,53
n-Butanol	0,21	4,84	0,7
tert. Butanol	0,2	5,24	0,66
n-Amylalkohol	0,24	5,73	0,8
Isoamylalkohol	0,38	7,58	1,26
Diäthylenglycol	0,14	4,17	0,46
Polyäthylenglycol 200	0,54	-	1,8
Dipropylenglycol	0,39	7,8	1,3
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,3	5,53	1,0
Äther	0,66	6,64	2,2
Dimethylformamid	0,54	5,4	1,8
Ameisensäureäthylester	0,27	3,91	0,9
Ameisensäuremethylester	0,225	3,78	0,75
Essigsäuremethylester	0,27	4,0	0,9
Propionsäuremethylester	0,34	4,93	1,13
Buttersäuremethylester	0,58	6,78	1,92
Acetonitril	0,19	3,15	0,63
Aceton	0,4	4,12	1,33
Essigsäure	0,0	4,21	0,0

Tabelle 8.2

Kolonne 6

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,02	3,37	0,06
Benzylalkohol	0,38	5,42	1,26
3-Phenylpropanol	0,31	7,0	1,03
Benzonitril	0,63	6,67	2,1
p-Toluidin	0,86	5,2	2,87
Pyridin	2,63	-	8,76
γ-Aminobuttersäure	0,3	5,1	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,89	8,45	2,97
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,5	6,5	1,66
Betain	0,97	6,9	3,23
Glycocoll	1,63	-	5,43
DL-α-Alanin	2,32	-	7,73
L-γ-Hydroxyprolin	2,0	-	6,66
DL-Threonin	3,05	-	10,16
DL-Serin	3,25	-	10,83

Tabelle 9.2

Kolonne 7

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_3-COOH$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.1 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 2.1 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 41.0 at, $\bar{u}$ = 1.86 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol.....	0,07	2,48	0,32
Äthanol.....	0,13	3,6	0,6
n-Propanol.....	0,21	4,2	0,95
Isopropanol.....	0,21	4,55	0,95
n-Butanol.....	0,27	4,74	1,23
tert. Butanol.....	0,25	5,65	1,14
n-Amylalkohol.....	0,4	6,7	1,82
Isoamylalkohol.....	0,59	8,6	2,58
Diäthylenglycol.....	0,16	4,65	0,73
Polyäthylenglycol 200.....	0,55	-	2,5
Dipropylenglycol.....	0,38	8,2	1,73
Äthylenglycolmonoäthyläther.	0,32	5,45	1,45
Äther.....	0,76	7,55	3,45
Dimethylformamid.....	0,55	5,5	2,5
Ameisensäureäthylester.....	0,32	4,45	1,45
Ameisensäuremethylester.....	0,21	3,21	0,95
Essigsäuremethylester.....	0,26	3,48	1,18
Propionsäuremethylester.....	0,38	5,12	1,73
Buttersäuremethylester.....	0,77	7,43	3,51
Acetonitril.....	0,18	3,15	0,82
Aceton.....	0,32	4,2	1,45
Essigsäure.....	0,0	-	0,0

Tabelle 9.2

Kolonne 7

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,09	3,95	0,41
Benzylalkohol	0,28	5,78	1,27
3-Phenylpropanol	0,58	9,1	2,63
Benzonitril	0,71	7,8	3,23
p-Toluidin	0,66	10,6	3,0
Pyridin	3,68	-	16,7
γ-Aminobuttersäure	0,22	4,86	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	1,1	12,9	5,0
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,5	7,22	2,27
Betain	0,8	5,85	3,63
Glycocoll	2,56	-	11,6
DL-α-Alanin	3,12	-	14,2
L-γ-Hydroxyprolin	4,24	-	19,3
DL-Threonin	8,0	-	36,4
DL-Serin	5,2	-	23,7

Tabelle 10.2

Kolonne 8

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_{10}-COOH$

Mobile Phase: Wasser

L = 49.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 1.68 · 10^{-8} cm^2,

T = 25.0 °C, η = 0.888 cP, Δp = 46.5 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,07	2,32	0,35
Äthanol	0,11	3,7	0,55
n-Propanol	0,14	4,15	0,7
Isopropanol	0,17	4,7	0,85
n-Butanol	0,22	4,9	1,1
tert. Butanol	0,23	5,55	1,15
n-Amylalkohol	0,32	6,23	1,6
Isoamylalkohol	0,45	8,25	2,25
Diäthylenglycol	0,18	4,4	0,9
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,38	6,87	1,9
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,35	5,3	1,75
Äther	0,49	6,8	2,45
Dimethylformamid	0,48	5,88	2,4
Ameisensäureäthylester	0,27	3,77	1,35
Ameisensäuremethylester	0,2	3,54	1,0
Essigsäuremethylester	0,23	3,75	1,15
Propionsäuremethylester	0,37	5,4	1,85
Buttersäuremethylester	0,68	7,6	3,4
Acetonitril	0,15	3,33	0,75
Aceton	0,32	3,84	1,6
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 10.2

Kolonne 8

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,1	3,92	0,5
Benzylalkohol	0,17	4,9	0,85
3-Phenylpropanol	0,38	7,85	1,9
Benzonitril	0,61	-	3,05
p-Toluidin	-	-	-
Pyridin	1,3	8,35	6,5
γ-Aminobuttersäure	0,2	4,7	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,3	9,4	1,5
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,12	4,05	0,6
Betain	0,4	7,2	2,0
Glycocoll	0,1	3,7	0,5
DL-α-Alanin	0,1	4,55	0,5
L-γ-Hydroxyprolin	0,16	5,0	0,8
DL-Threonin	0,14	6,0	0,7
DL-Serin	0,16	6,0	0,8

Tabelle 11.2

Kolonne 9

Stationäre Phase: $\equiv Si\text{-}N(CH_3)\text{-}(CH_2)_2\text{-}CN$

Mobile Phase: Wasser

$L = 49.8$ cm, i.D. = 2 mm, $d_p = 56 - 90\ \mu$, $K = 1.92 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

$T = 23.5\ ^{\circ}C$, $\eta = 0.922$ cP, $\Delta p = 45.0$ at, $\bar{u} = 1.88$ cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,05	2,22	0,3
Äthanol	0,13	2,85	0,76
n-Propanol	0,2	3,7	1,18
Isopropanol	0,19	3,75	1,12
n-Butanol	0,26	4,73	1,53
tert. Butanol	0,22	4,86	1,3
n-Amylalkohol	0,33	5,95	1,94
Isoamylalkohol	0,55	5,3	3,24
Diäthylenglycol	0,12	4,2	0,71
Polyäthylenglycol 200	0,48	-	2,82
Dipropylenglycol	0,34	7,5	2,0
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,32	5,16	1,88
Äther	0,51	5,85	3,0
Dimethylformamid	0,62	4,75	3,65
Ameisensäureäthylester	0,27	3,9	1,6
Ameisensäuremethylester	0,19	4,32	1,13
Essigsäuremethylester	0,25	4,46	1,47
Propionsäuremethylester	0,36	5,22	2,12
Buttersäuremethylester	0,72	7,41	4,23
Acetonitril	0,17	2,67	1,0
Aceton	0,33	3,45	1,94
Essigsäure	0,38	6,2	2,24

Tabelle 11.2

Kolonne 9

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,13	4,25	0,76
Benzylalkohol	0,7	7,3	4,12
3-Phenylpropanol	0,5	7,0	2,94
Benzonitril	0,78	9,7	4,6
p-Toluidin	0,5	6,5	2,94
Pyridin	-	-	-
γ-Aminobuttersäure	0,17	4,5	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,62	7,62	3,65
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	2,43	-	14,3
β-Alanin	0,2	5,24	1,18
Betain	0,68	5,7	4,0
Glycocoll	0,54	10,2	3,17
DL-α-Alanin	0,72	11,6	4,23
L-γ-Hydroxyprolin	1,58	-	9,3
DL-Threonin	0,75	-	4,4
DL-Serin	1,32	-	7,76

Tabelle 12.2

Kolonne 10

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_6-N=C(CH_3)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 1.98 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 42.0 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,06	4,28	0,5
Äthanol	0,13	4,5	1,08
n-Propanol	0,24	5,52	2,0
Isopropanol	0,23	6,4	1,92
n-Butanol	0,43	8,6	3,57
tert. Butanol	0,29	6,75	2,42
n-Amylalkohol	0,42	7,4	3,5
Isoamylalkohol	0,61	8,8	5,1
Diäthylenglycol	0,14	5,72	1,16
Dipropylenglycol	0,34	9,9	2,83
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,32	6,9	2,66
Ameisensäureäthylester	0,28	5,62	2,33
Essigsäuremethylester	0,35	5,4	2,92
Acetonitril	0,22	4,3	1,83
Aceton	0,37	5,6	3,08
Essigsäure	0,1	5,7	0,83
γ-Aminobuttersäure	0,12	4,64	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,38	8,86	3,16
β-Alanin	0,12	5,5	1,0
Betain	0,83	8,23	6,92
Glycocoll	0,08	4,38	0,67
DL-α-Alanin	0,05	5,0	0,42
L-γ-Hydroxyprolin	0,08	5,45	0,67
DL-Threonin	0,14	5,36	1,17
DL-Serin	0,06	4,68	0,5

Tabelle 13.2

Kolonne 11

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=C(CH_3)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Mobile Phase: Wasser

L = 49.8 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.02 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.2 °C, η = 0.907 cP, Δp = 41.0 at, $\bar{u}$ = 1.82 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,08	4,8	0,42
Äthanol	0,2	5,4	1,05
n-Propanol	0,3	5,8	1,58
Isopropanol	0,27	6,22	1,42
n-Butanol	0,4	7,61	2,1
tert. Butanol	0,42	7,61	2,21
n-Amylalkohol	0,65	11,4	3,42
Isoamylalkohol	1,4	-	7,37
Diäthylenglycol	0,23	7,54	1,21
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,58	-	3,05
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,5	9,2	2,63
Äther	1,96	6,44	10,3
Dimethylformamid	0,96	10,1	5,05
Ameisensäureäthylester	0,62	8,15	3,26
Ameisensäuremethylester	0,31	4,54	1,63
Essigsäuremethylester	0,41	5,22	2,16
Propionsäuremethylester	1,1	6,76	5,8
Buttersäuremethylester	2,46	8,2	12,95
Acetonitril	0,31	3,9	1,63
Aceton	0,5	5,7	2,63
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 13.2

Kolonne 11

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,24	6,05	1,26
Benzylalkohol	0,47	8,7	2,47
3-Phenylpropanol	0,88	11,76	4,63
Benzonitril	2,38	9,3	12,52
p-Toluidin	1,36	9,97	7,16
Pyridin	4,1	12,8	21,6
γ-Aminobuttersäure	0,19	7,2	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,18	6,57	0,95
α-Aminoisobuttersäure	0,15	8,64	0,79
DL-α-Aminobuttersäure	0,23	8,77	1,21
β-Alanin	0,08	6,45	0,42
Betain	0,98	9,73	5,16
Glycocoll	0,1	7,1	0,53
DL-α-Alanin	0,11	7,35	0,58
L-γ-Hydroxyprolin	0,22	10,7	1,16
DL-Threonin	0,25	7,8	1,32
DL-Serin	0,3	8,32	1,58

Tabelle 14.2

Kolonne 12

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_5$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $2.12 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

T = 24.0 °C, η = 0.910 cP, Δp = 40.0 at, $\bar{u}$ = 1.87 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,1	2,24	0,45
Äthanol	0,17	3,16	0,77
n-Propanol	0,24	4,25	1,1
Isopropanol	0,26	4,86	1,18
n-Butanol	0,29	5,23	1,32
tert. Butanol	0,31	5,46	1,41
n-Amylalkohol	0,41	6,18	1,86
Isoamylalkohol	0,8	-	3,63
Diäthylenglycol	0,22	4,68	1,0
Polyäthylenglycol 200	0,67	-	3,05
Dipropylenglycol	0,42	8,0	1,91
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,38	5,22	1,73
Äther	0,57	7,0	2,6
Dimethylformamid	0,74	5,69	3,36
Ameisensäureäthylester	0,3	4,6	1,36
Ameisensäuremethylester	0,29	3,35	1,32
Essigsäuremethylester	0,27	4,18	1,23
Propionsäuremethylester	0,4	5,18	1,82
Buttersäuremethylester	0,52	6,88	2,36
Acetonitril	0,17	2,74	0,77
Aceton	0,45	3,97	2,05
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 14.2

Kolonne 12

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,1	3,8	0,45
Benzylalkohol	0,77	6,25	3,5
3-Phenylpropanol	0,44	8,52	2,0
Benzonitril	0,73	8,4	3,32
p-Toluidin	0,61	8,68	2,77
Pyridin	3,82	-	17,36
γ-Aminobuttersäure	0,22	4,68	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,24	5,67	1,1
λ-Aminoisobuttersäure	0,84	-	3,82
DL-λ-Aminobuttersäure	0,76	-	3,45
β-Alanin	0,14	4,65	0,64
Betain	0,89	6,73	4,05
Glycocoll	0,3	9,0	1,36
DL-λ-Alanin	0,68	14,03	3,1
L-γ-Hydroxyprolin	0,6	-	2,73
DL-Threonin	1,08	-	4,9
DL-Serin	1,23	-	5,6

Tabelle 15.2

Kolonne 13

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-NO_2-p$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.2 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 1.76 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 48.0 at, $\bar{u}$ = 1.83 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,1	2,12	0,36
Äthanol	0,21	3,16	0,75
n-Propanol	0,45	4,43	1,62
Isopropanol	0,37	4,12	1,33
n-Butanol	0,66	6,86	2,38
tert. Butanol	0,42	5,3	1,51
n-Amylalkohol	0,73	6,83	2,63
Isoamylalkohol	1,25	9,47	4,5
Diäthylenglycol	0,24	4,36	0,86
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,72	9,16	2,6
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,61	5,4	2,2
Äther	0,84	6,6	3,03
Dimethylformamid	0,96	6,53	3,46
Ameisensäureäthylester	0,47	4,12	1,7
Ameisensäuremethylester	0,42	3,3	1,5
Essigsäuremethylester	0,54	3,41	1,95
Propionsäuremethylester	0,68	4,82	2,43
Buttersäuremethylester	0,83	6,95	2,96
Acetonitril	0,22	2,61	0,8
Aceton	0,55	3,94	1,98
Essigsäure	0,18	5,9	0,65

Tabelle 15.2

Kolonne 13

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,23	3,13	0,83
Benzylalkohol	0,53	5,1	1,91
3-Phenylpropanol	1,04	8,14	3,75
Benzonitril	1,21	7,2	4,36
p-Toluidin	1,1	12,4	3,96
Pyridin	-	-	-
γ-Aminobuttersäure	0,28	4,3	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	1,06	7,6	3,82
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,8	7,06	2,9
Betain	1,04	6,71	3,75
Glycocoll	2,47	-	8,9
DL-α-Alanin	3,7	-	13,3
L-γ-Hydroxyprolin	4,22	-	15,2
DL-Threonin	4,5	-	16,2
DL-Serin	4,5	-	16,2

Tabelle 16.2

Kolonne 14

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-CN-p$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = $1.97 \cdot 10^{-8}$ cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 42.5 at, $\bar{u}$ = 1.82 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,07	2,42	0,41
Äthanol	0,15	2,98	0,88
n-Propanol	0,22	4,0	1,3
Isopropanol	0,24	3,71	1,41
n-Butanol	0,3	4,76	1,76
tert. Butanol	0,25	5,38	1,47
n-Amylalkohol	0,38	5,74	2,23
Isoamylalkohol	1,1	-	6,47
Diäthylenglycol	0,2	4,22	1,18
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,45	7,92	2,65
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,39	5,2	2,3
Äther	0,68	10,0	4,0
Dimethylformamid	0,65	5,1	3,82
Ameisensäureäthylester	0,31	5,32	1,82
Ameisensäuremethylester	0,15	3,28	0,88
Essigsäuremethylester	0,28	3,53	1,65
Propionsäuremethylester	0,54	6,3	3,18
Buttersäuremethylester	0,52	7,8	3,06
Acetonitril	0,2	2,9	1,18
Aceton	0,36	3,76	2,12
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 16.2

Kolonne 14

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,08	3,48	0,47
Benzylalkohol	0,24	5,0	1,41
3-Phenylpropanol	0,5	-	2,94
Benzonitril	0,74	8,12	4,35
p-Toluidin	0,58	7,61	3,41
Pyridin	2,74	9,25	16,1
γ-Aminobuttersäure	0,17	4,58	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,2	4,87	1,18
α-Aminoisobuttersäure	0,46	13,8	2,71
DL-α-Aminobuttersäure	0,5	13,5	2,94
β-Alanin	0,13	7,04	0,76
Betain	0,94	6,25	5,53
Glycocoll	0,48	9,75	2,82
DL-α-Alanin	0,31	8,45	1,82
L-β-Hydroxyprolin	0,72	-	4,23
DL-Threonin	1,1	-	6,47
DL-Serin	0,92	-	5,41

Tabelle 17.2

Kolonne 15

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_4-COOH-p$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.1 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.22 • 10^{-8} cm^2,

T = 23.7 °C, η = 0.917 cP, Δp = 39.5 at, $\bar{u}$ = 1.9 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,02	2,5	0,05
Äthanol	0,12	4,1	0,32
n-Propanol	0,2	4,8	0,54
Isopropanol	0,18	4,9	0,49
n-Butanol	0,3	6,0	0,81
tert. Butanol	0,27	6,1	0,73
n-Amylalkohol	0,42	7,52	1,13
Isoamylalkohol	0,74	11,4	2,0
Diäthylenglycol	0,15	5,44	0,4
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,42	8,9	1,13
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,41	6,58	1,1
Äther	0,66	7,48	1,8
Dimethylformamid	1,0	6,4	2,7
Ameisensäureäthylester	0,31	4,64	0,84
Ameisensäuremethylester	0,24	3,5	0,65
Essigsäuremethylester	0,33	4,55	0,9
Propionsäuremethylester	-	-	-
Buttersäuremethylester	-	-	-
Acetonitril	0,2	3,24	0,54
Aceton	0,37	4,52	1,0
Essigsäure	0,0	-	0,0

Tabelle 17.2

Kolonne 15

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,08	3,7	0,22
Benzylalkohol	0,3	5,47	0,81
3-Phenylpropanol	-	-	-
Benzonitril	1,06	11,0	2,86
p-Toluidin	0,96	11,2	2,6
Pyridin	1,61	-	4,35
γ-Aminobuttersäure	0,37	6,4	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	1,6	12,5	4,32
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,56	7,1	1,51
Betain	1,02	7,6	2,76
Glycocoll	1,75	-	4,73
DL-α-Alanin	1,76	-	4,75
L-γ-Hydroxyprolin	1,71	-	4,62
DL-Threonin	1,8	-	4,86
DL-Serin	2,38	-	6,43

Tabelle 18.2

Kolonne 16

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-N=CH-C_5H_4N$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 2.05 • 10^{-8} cm^2,

T = 24.5 °C, η = 0.900 cP, Δp = 41.6 at, $\bar{u}$ = 1.9 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol.....	0,05	3,1	0,33
Äthanol.....	0,15	4,74	1,0
n-Propanol.....	0,23	6,37	1,53
Isopropanol.....	0,25	6,15	1,66
n-Butanol.....	0,45	7,05	3,0
tert. Butanol.....	0,32	6,88	2,13
n-Amylalkohol.....	0,87	-	5,8
Isoamylalkohol.....	1,6	-	10,66
Diäthylenglycol.....	0,21	6,65	1,4
Polyäthylenglycol 200.....	-	-	-
Dipropylenglycol.....	0,55	10,9	3,66
Äthylenglycolmonoäthyläther.	0,38	8,1	2,53
Äther.....	1,9	6,38	12,66
Dimethylformamid.....	0,65	8,13	4,33
Ameisensäureäthylester.....	0,63	5,72	4,2
Ameisensäuremethylester.....	0,3	5,12	2,0
Essigsäuremethylester.....	0,43	5,76	2,86
Propionsäuremethylester.....	1,1	-	7,33
Buttersäuremethylester.....	-	-	-
Acetonitril.....	0,22	4,66	1,47
Aceton.....	0,58	5,8	3,86
Essigsäure.....	0,26	5,44	1,73

Tabelle 18.2

Kolonne 16

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,27	5,81	1,8
Benzylalkohol	-	-	-
3-Phenylpropanol	-	-	-
Benzonitril	2,4	7,24	16,0
p-Toluidin	1,31	7,53	8,73
Pyridin	3,75	-	25,0
γ-Aminobuttersäure	0,15	6,66	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,16	6,56	1,06
α-Aminoisobuttersäure	1,06	-	7,06
DL-α-Aminobuttersäure	1,32	-	8,8
β-Alanin	0,09	6,3	0,6
Betain	0,99	8,31	6,6
Glycocoll	0,3	8,1	2,0
DL-α-Alanin	0,14	8,87	0,93
L-γ-Hydroxyprolin	0,6	-	4,0
DL-Threonin	0,76	-	5,06
DL-Serin	1,06	-	7,06

Tabelle 19.2

Kolonne 17

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.3 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 µ, K = 2.2 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.0 °C, η = 0.910 cP, Δp = 38.0 at, $\bar{u}$ = 1.82 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,11	2,78	0,34
Äthanol	0,23	4,0	0,72
n-Propanol	0,36	5,72	1,12
Isopropanol	0,44	5,34	1,37
n-Butanol	0,5	7,0	1,56
tert. Butanol	0,42	6,58	1,3
n-Amylalkohol	0,8	10,2	2,5
Isoamylalkohol	1,54	-	4,8
Diäthylenglycol	0,3	5,7	0,94
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,82	-	2,56
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,77	8,0	2,41
Äther	1,41	11,71	4,4
Dimethylformamid	1,06	7,58	3,31
Ameisensäureäthylester	0,66	6,9	2,06
Ameisensäuremethylester	0,31	4,12	0,97
Essigsäuremethylester	0,6	5,15	1,87
Propionsäuremethylester	0,79	10,5	2,47
Buttersäuremethylester	1,28	-	4,0
Acetonitril	0,31	3,76	0,97
Aceton	0,58	5,42	1,81
Essigsäure	0,02	4,7	0,06

Tabelle 19.2

Kolonne 17

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,21	4,18	0,65
Benzylalkohol	0,7	-	2,2
3-Phenylpropanol	1,07	-	3,34
Benzonitril	1,38	12,95	4,3
p-Toluidin	2,03	-	6,34
Pyridin	-	-	-
γ-Aminobuttersäure	0,32	5,3	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,43	5,85	1,34
α-Aminoisobuttersäure	0,59	11,9	1,84
DL-α-Aminobuttersäure	0,74	12,58	2,31
β-Alanin	0,16	4,62	0,5
Betain	1,0	7,95	3,13
Glycocoll	0,31	6,83	0,97
DL-α-Alanin	0,48	11,9	1,5
L-γ-Hydroxyprolin	0,79	-	2,47
DL-Threonin	1,12	-	3,5
DL-Serin	1,37	-	4,28

Tabelle 20.2

Kolonne 18

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-CN-p$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 1.94 · 10^{-8} cm^2,

T = 24.8°C, η = 0.894 cP, Δp = 42.5 at, $\bar{u}$ = 1.84 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (α-Aminobuttersäure)
Methanol	0,11	2,85	0,36
Äthanol	0,23	3,92	0,76
n-Propanol	0,31	1,32	1,03
Isopropanol	0,33	5,25	1,1
n-Butanol	0,42	7,88	1,4
tert. Butanol	0,43	5,68	1,43
n-Amylalkohol	0,49	7,2	1,63
Isoamylalkohol	0,73	8,5	2,43
Diäthylenglycol	0,21	5,8	0,7
Polyäthylenglycol 200	0,74	-	2,46
Dipropylenglycol	0,51	10,2	1,7
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,54	7,35	1,8
Äther	1,13	9,5	3,76
Dimethylformamid	0,84	6,9	2,8
Ameisensäureäthylester	0,4	6,6	1,33
Ameisensäuremethylester	0,28	4,1	0,93
Essigsäuremethylester	0,33	4,35	1,1
Propionsäuremethylester	-	-	-
Buttersäuremethylester	-	-	-
Acetonitril	0,23	3,32	0,76
Aceton	0,48	4,45	1,6
Essigsäure	0,02	4,45	0,06

Tabelle 20.2

Kolonne 18

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,11	4,2	0,36
Benzylalkohol	0,26	5,4	0,86
3-Phenylpropanol	0,53	-	1,76
Benzonitril	1,4	-	4,66
p-Toluidin	2,35	-	7,83
Pyridin	3,56	-	11,86
γ-Aminobuttersäure	0,3	5,86	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,77	9,3	2,56
α-Aminoisobuttersäure	-	-	-
DL-α-Aminobuttersäure	-	-	-
β-Alanin	0,24	5,3	0,8
Betain	1,15	7,7	3,83
Glycocoll	0,65	9,2	2,16
DL-α-Alanin	1,1	13,1	3,66
L-γ-Hydroxyprolin	1,45	-	4,83
DL-Threonin	2,0	-	6,66
DL-Serin	1,95	-	6,5

Tabelle 21.2

Kolonne 19

Stationäre Phase: $\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p$

Mobile Phase: Wasser

L = 50.0 cm, i.D. = 2 mm, d_p = 56 - 90 μ, K = 2.18 · 10^{-8} cm^2,

T = 23.5 °C, η = 0.922 cP, Δp = 38.0 at, $\bar{u}$ = 1.8 cm/sec

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Methanol	0,07	2,5	0,3
Äthanol	0,22	3,46	0,96
n-Propanol	0,4	4,78	1,74
Isopropanol	0,3	5,04	1,3
n-Butanol	0,52	5,8	2,26
tert. Butanol	0,44	6,01	1,91
n-Amylalkohol	0,81	8,43	3,52
Isoamylalkohol	1,4	-	6,1
Diäthylenglycol	0,22	4,83	0,96
Polyäthylenglycol 200	-	-	-
Dipropylenglycol	0,74	10,73	3,22
Äthylenglycolmonoäthyläther	0,57	6,22	2,48
Äther	1,03	8,22	4,48
Dimethylformamid	1,24	6,71	5,4
Ameisensäureäthylester	0,48	5,55	2,1
Ameisensäuremethylester	0,3	3,3	1,3
Essigsäuremethylester	0,4	4,17	1,74
Propionsäuremethylester	-	-	-
Buttersäuremethylester	-	-	-
Acetonitril	0,26	3,25	1,13
Aceton	0,5	4,5	2,17
Essigsäure	-	-	-

Tabelle 21.2

Kolonne 19

Probe	k'	h (mm)	r_{12} (γ-Aminobuttersäure)
Phenol	0,21	4,0	0,91
Benzylalkohol	0,44	6,24	1,91
3-Phenylpropanol	0,77	10,6	3,35
Benzonitril	1,14	7,86	4,95
p-Toluidin	1,02	8,76	4,43
Pyridin	3,15	-	13,7
γ-Aminobuttersäure	0,23	5,98	1,0
DL-β-Aminoisobuttersäure	0,4	7,12	1,74
α-Aminoisobuttersäure	1,45	-	6,3
DL-α-Aminobuttersäure	1,66	-	7,22
β-Alanin	0,28	8,0	1,22
Betain	1,1	7,8	4,77
Glycocoll	0,41	10,4	1,78
DL-α-Alanin	0,6	-	2,6
L-γ-Hydroxyprolin	0,85	-	3,7
DL-Threonin	0,96	-	4,17
DL-Serin	1,23	-	5,35

Tabelle 22

Kolonne 1		Mobile Phase: n-Heptan									
Proben	$\bar{u}$(cm/sec)	0,53	1,22	1,96	2,9	3,83	4,83	5,7	6,9	7,85	8,8
Aldrin	h (mm)	1,7	2,55	3,4	4,55	5,7	6,94	7,95	9,35	10,5	11,64
Anisol		1,35	1,95	2,55	3,35	4,1	4,9	5,6	6,5	7,35	8,05
p-Nitrotoluol		1,35	1,94	2,55	3,45	4,3	5,1	5,95	7,0	7,9	8,75
Kolonne 3	$\bar{u}$(cm/sec)	0,54	1,37	2,3	3,64	5,1	6,2	7,55	8,42	9,51	10,5
Aldrin	h (mm)	1,3	2,4	3,55	5,55	7,2	8,6	10,2	11,43	12,75	14,0
Anisol		0,97	1,68	2,45	3,65	4,55	5,6	6,76	7,45	8,35	9,05
p-Nitrotoluol		1,35	2,3	3,48	4,8	6,4	7,7	9,0	10,05	11,35	12,25
Kolonne 5	$\bar{u}$(cm/sec)	0,55	1,12	1,87	2,85	3,91	4,91	6,2	7,3	8,2	9,46
Aldrin	h (mm)	1,25	2,05	2,95	4,15	5,35	6,7	8,3	9,7	10,7	12,25
Anisol		0,9	1,4	1,9	2,6	3,35	4,06	5,0	5,75	6,4	7,33
p-Nitrotoluol		1,16	1,6	2,15	2,95	3,8	4,5	5,35	6,25	6,9	7,85
Kolonne 7	$\bar{u}$(cm/sec)	0,44	1,15	1,9	2,95	4,0	4,91	6,0	6,93	7,7	8,75
Aldrin	h (mm)	1,06	1,9	2,8	4,05	5,25	6,35	7,6	8,75	9,6	10,88
Anisol		1,04	1,5	2,1	2,8	3,65	4,3	5,0	5,75	6,33	7,1
p-Nitrotoluol		1,05	1,65	2,13	2,8	3,6	4,2	5,0	5,65	6,22	6,86
Kolonne 9	$\bar{u}$(cm/sec)	0,5	1,4	2,26	3,42	4,47	5,41	6,62	7,55	8,6	9,95
Aldrin	h (mm)	1,86	3,3	4,55	6,35	7,65	9,55	11,0	12,3	13,95	15,9
Anisol		2,0	2,7	3,48	4,4	5,1	6,2	7,15	7,84	8,6	9,96
p-Nitrotoluol		2,15	3,0	3,84	4,8	5,8	6,75	7,7	8,6	9,5	10,8
Kolonne 13	$\bar{u}$(cm/sec)	0,46	1,12	1,89	2,68	3,67	4,53	5,75	6,56	7,32	7,99
Aldrin	h (mm)	1,2	2,02	2,9	3,78	4,9	5,9	7,15	8,0	8,85	9,6
Anisol		0,94	1,37	2,0	2,6	3,3	4,0	4,83	5,45	6,0	6,5
p-Nitrotoluol		1,2	1,68	2,16	2,88	3,73	4,31	5,2	5,8	6,4	6,88

Tabelle 23

Kolonne 19		Mobile Phase: n-Heptan									
Proben	$\bar{u}$(cm/sec)	0,51	1,3	2,16	2,95	4,12	5,34	6,69	7,6	8,6	9,5
Aldrin	h (mm)	2,51	3,55	4,75	5,75	7,2	9,0	10,6	11,85	13,08	14,0
Anisol		1,1	1,86	2,65	3,35	4,48	5,6	6,85	7,55	8,48	9,3
p-Nitrotoluol		1,2	2,08	2,9	3,75	4,8	6,0	7,28	8,2	9,15	9,8

Kolonne 1		Mobile Phase: Methanol										
Proben	$\bar{u}$(cm/sec)	0,91	1,9	3,1	4,0	5,05	6,0	6,85	7,57	8,16	8,9	
Dimethylformamid	h (mm)	1,7	2,5	3,4	4,1	4,85	5,45	6,25	6,7	7,15	7,7	
Pyridin		1,55	2,25	3,15	3,88	4,55	5,21	5,9	6,45	6,9	7,43	
Kolonne 5	$\bar{u}$(cm/sec)	0,62	1,21	2,0	2,7	3,93	4,73	5,7	6,1	6,93	7,76	8,6	9,0
Dimethylformamid	h (mm)	0,95	1,36	1,9	2,42	3,22	3,75	4,44	4,75	5,25	5,8	6,43	6,62
Pyridin		3,8	4,7	5,77	6,85	8,6	9,9	11,2	11,83	12,9	14,25	15,4	15,95
Kolonne 7	$\bar{u}$(cm/sec)	1,07	1,5	2,66	3,73	4,62	5,65	6,42	7,13	8,24	8,8	9,4	
Dimethylformamid	h (mm)	1,3	1,72	2,57	3,31	4,0	4,76	5,34	5,9	6,7	7,1	7,6	
Pyridin		1,15	1,55	2,45	3,15	3,84	4,58	5,18	5,7	6,53	6,9	7,42	
Kolonne 9	$\bar{u}$(cm/sec)	0,66	1,13	1,9	2,77	3,64	4,7	5,6	6,46	7,5	8,1	8,92	
Dimethylformamid	h (mm)	1,66	2,03	2,6	3,3	3,95	4,63	5,23	5,9	6,6	7,1	7,61	
Pyridin		2,08	2,36	2,95	3,68	4,25	5,0	5,6	6,22	7,0	7,37	7,95	
Kolonne 19	$\bar{u}$(cm/sec)	0,84	1,5	2,43	3,4	4,12	5,5	6,02	6,8	7,3	8,06	9,02	
Dimethylformamid	h (mm)	1,44	1,98	2,73	3,55	4,1	5,24	5,63	6,25	6,64	7,32	8,02	
Pyridin		2,9	3,63	4,7	5,85	6,68	8,18	8,83	9,6	10,3	11,1	12,25	

Tabelle 24

Mobile Phase: Wasser

Kolonne 1								
Proben	$\bar{u}$(cm/sec)	1,0	2,05	3,0	4,2	5,35	6,6	8,0
n-Butanol	h (mm)	3,65	5,5	7,2	9,21	11,32	13,4	15,96
Diäthylenglycol		4,0	5,65	7,2	8,93	10,5	11,2	14,34
Essigsäuremethylester		2,45	4,05	5,45	7,3	9,15	10,85	13,1
γ-Aminobuttersäure		4,84	7,67	10,06	13,15	15,9	19,05	22,55
β-Alanin		8,3	11,75	14,52	18,8	22,4	26,15	31,0
Betain		6,1	9,05	12,03	15,5	18,9	22,45	26,4
Kolonne 3	$\bar{u}$(cm/sec)	0,65	1,33	2,05	2,7	3,42	4,2	5,15
n-Butanol	h (mm)	4,2	6,07	8,27	10,14	12,34	14,66	17,35
Diäthylenglycol		2,31	3,96	5,64	7,24	8,83	10,64	12,92
Essigsäuremethylester		2,32	3,82	5,33	6,64	8,36	10,0	12,07
γ-Aminobuttersäure		2,32	4,14	5,74	7,48	9,17	11,16	13,3
β-Alanin		2,21	3,74	5,32	6,68	8,06	9,82	12,0
Betain		3,42	6,2	8,75	11,3	14,0	17,25	20,98
Kolonne 5	$\bar{u}$(cm/sec)	0,63	1,3	2,3	3,3	4,3	5,3	6,75	8,1
n-Butanol	h (mm)	2,1	3,22	4,67	6,2	7,64	9,33	11,5	13,4
Diäthylenglycol		1,65	2,65	4,16	5,57	7,05	8,8	10,95	13,0
Essigsäuremethylester		1,52	2,48	3,73	5,06	6,34	7,75	9,5	11,3
γ-Aminobuttersäure		2,5	4,13	6,65	8,84	11,3	14,15	17,55	20,75
β-Alanin		-	-	-	-	-	-	-	-
Betain		2,55	4,4	7,1	9,3	11,8	14,25	17,85	21,2
Kolonne 7	$\bar{u}$(cm/sec)	1,0	1,91	2,83	3,8	4,84	5,76	6,9
n-Butanol	h (mm)	2,94	4,83	6,8	8,8	11,0	12,85	15,4
Diäthylenglycol		3,4	4,7	6,1	7,46	9,24	10,46	12,38
Essigsäuremethylester		2,21	3,57	4,98	6,45	7,86	9,3	11,0
γ-Aminobuttersäure		3,27	5,0	6,7	8,2	10,2	11,6	13,8
β-Alanin		4,95	7,44	9,82	12,4	15,43	17,8	21,0
Betain		3,76	6,04	8,4	10,8	13,44	15,93	18,7

Tabelle 25

Mobile Phase: Wasser

Kolonne 9								
Proben	$\bar{u}$(cm/sec)	1,1	2,0	2,91	3,84	4,95	5,74	6,44	7,95
n-Butanol	h (mm)	3,38	4,97	6,45	7,88	9,55	10,95	12,13	14,35
Diäthylenglycol		3,05	4,38	5,67	7,1	8,65	9,83	10,83	13,1
Essigsäuremethylester		3,5	4,62	5,65	6,76	8,1	9,06	9,82	11,6
γ-Aminobuttersäure		3,0	4,72	6,44	8,26	10,44	12,1	13,41	16,2
β-Alanin		3,44	5,58	7,5	9,38	11,8	13,53	15,06	18,23
Betain		3,92	6,0	8,15	10,32	12,83	14,62	16,38	19,9

Kolonne 14	$\bar{u}$(cm/sec)	0,72	1,46	2,25	3,1	4,1	4,9	5,8
n-Butanol		2,06	3,92	5,8	7,84	10,18	12,45	14,45
Diäthylenglycol		2,14	3,65	4,91	6,7	8,6	9,95	11,73
Essigsäuremethylester	h (mm)	1,9	3,07	4,25	5,45	6,96	8,16	9,5
γ-Aminobuttersäure		2,2	3,87	5,5	7,34	9,2	10,95	12,7
β-Alanin		3,85	5,92	8,34	10,8	14,1	16,33	19,0
Betain		3,1	5,24	7,54	10,05	12,82	15,08	17,9

Kolonne 19	$\bar{u}$(cm/sec)	0,905	1,97	3,1	4,1	5,3	6,3	7,9
n-Butanol		3,53	6,28	9,02	11,8	14,54	17,26	21,43
Diäthylenglycol		3,08	5,3	7,42	9,4	11,78	14,0	17,2
Essigsäuremethylester	h (mm)	2,44	4,47	6,64	8,5	10,8	12,88	15,8
γ-Aminobuttersäure		3,57	6,3	9,43	12,21	15,58	18,22	22,48
β-Alanin		5,45	8,6	11,56	14,6	17,9	20,8	25,1
Betain		5,1	8,3	11,62	14,7	18,22	21,2	25,91

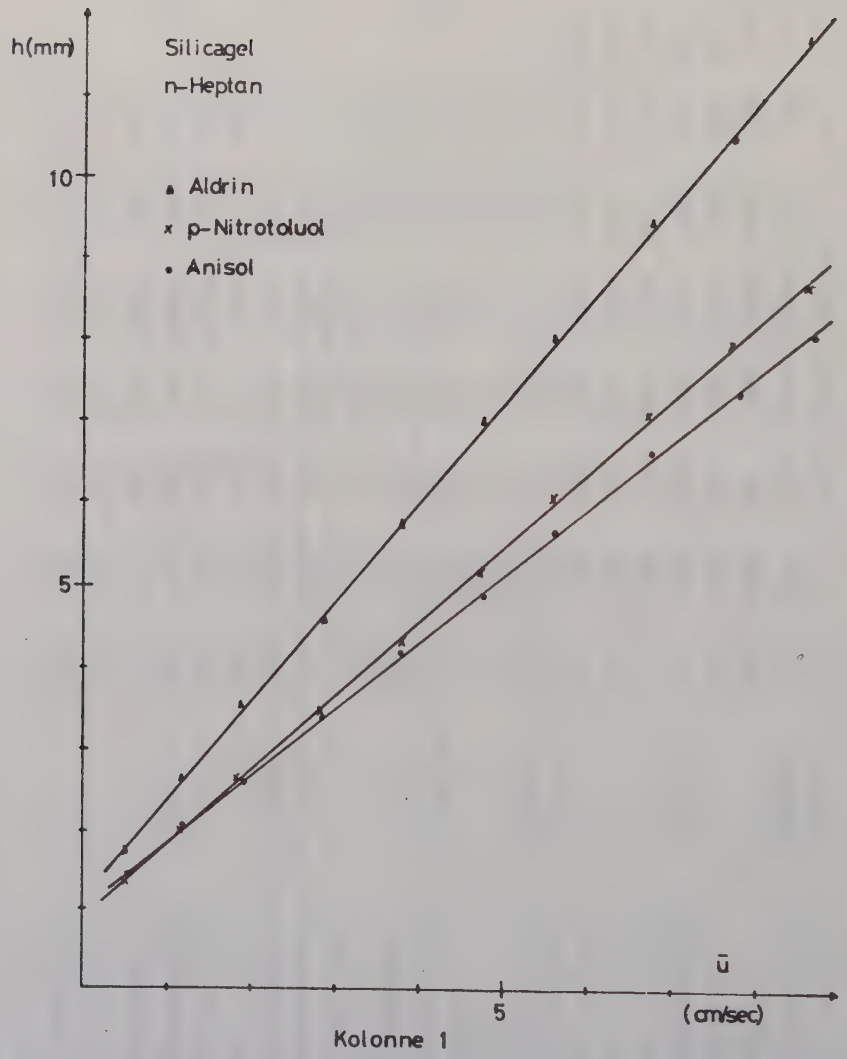

h(mm)
Silicagel
n-Heptan
10
Aldrin
p-Nitrotoluol
Anisol
5
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 1

Abb. 1

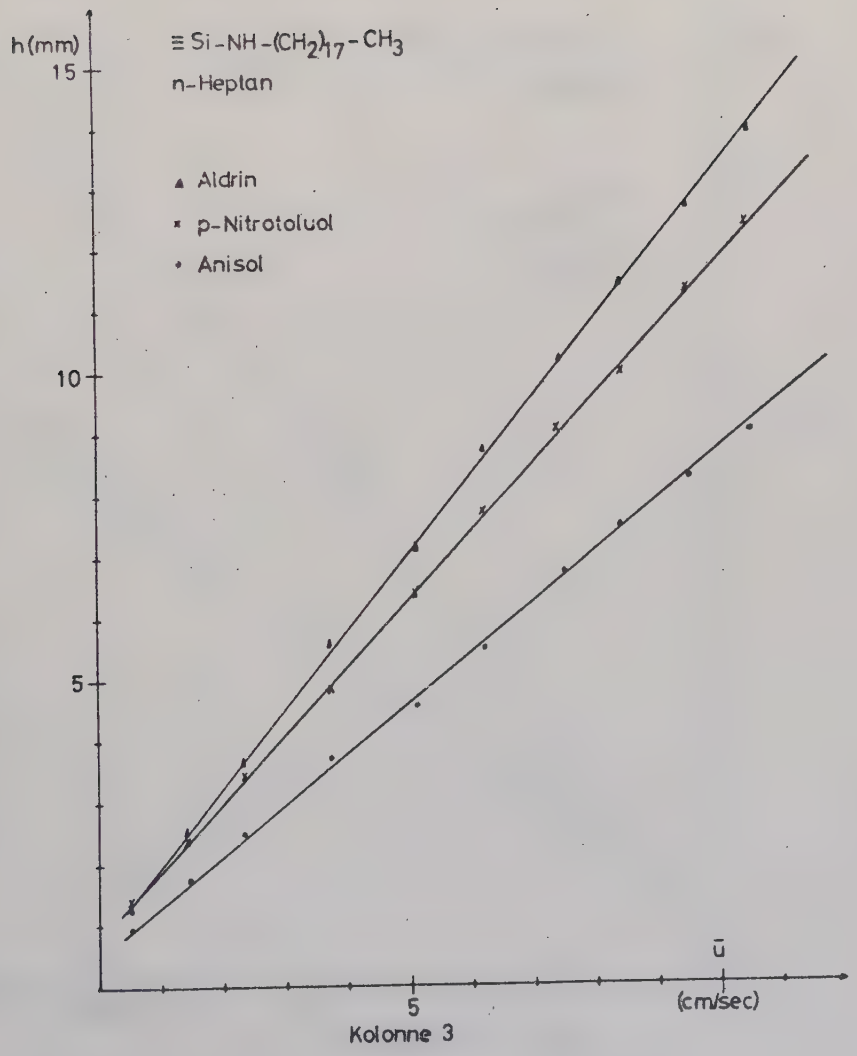

h(mm)
15
10
5
≡ Si-NH-(CH2)17-CH3
n-Heptan
▲ Aldrin
× p-Nitrotoluol
• Anisol
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 3

Abb. 2

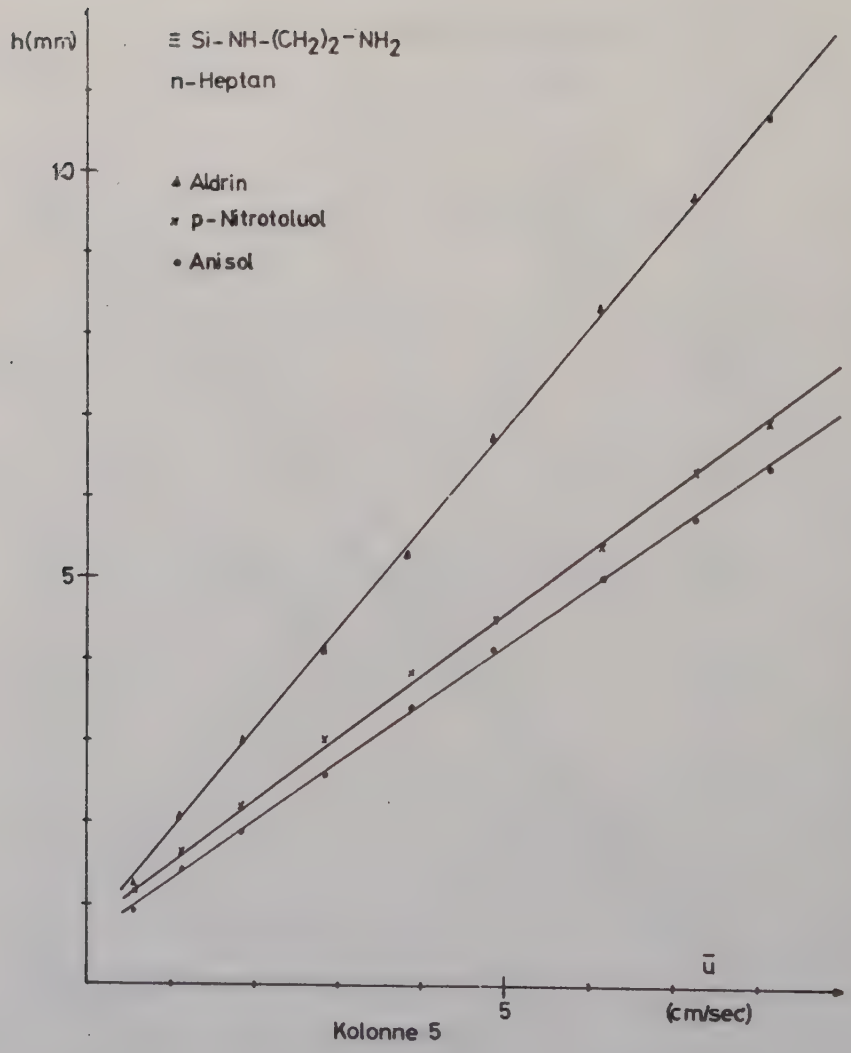
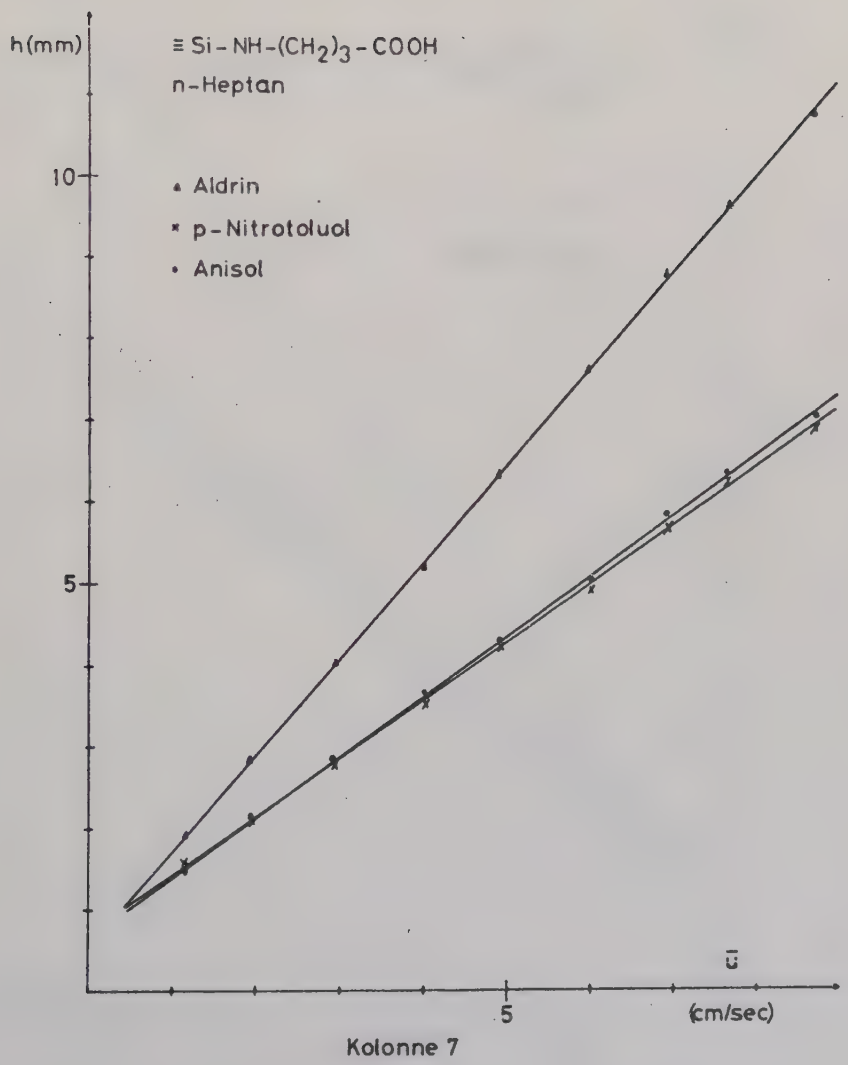

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-NH2
n-Heptan
10
Aldrin
p-Nitrotoluol
Anisol
5
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 5

Abb. 3



Kolonne 7

Abb. 4

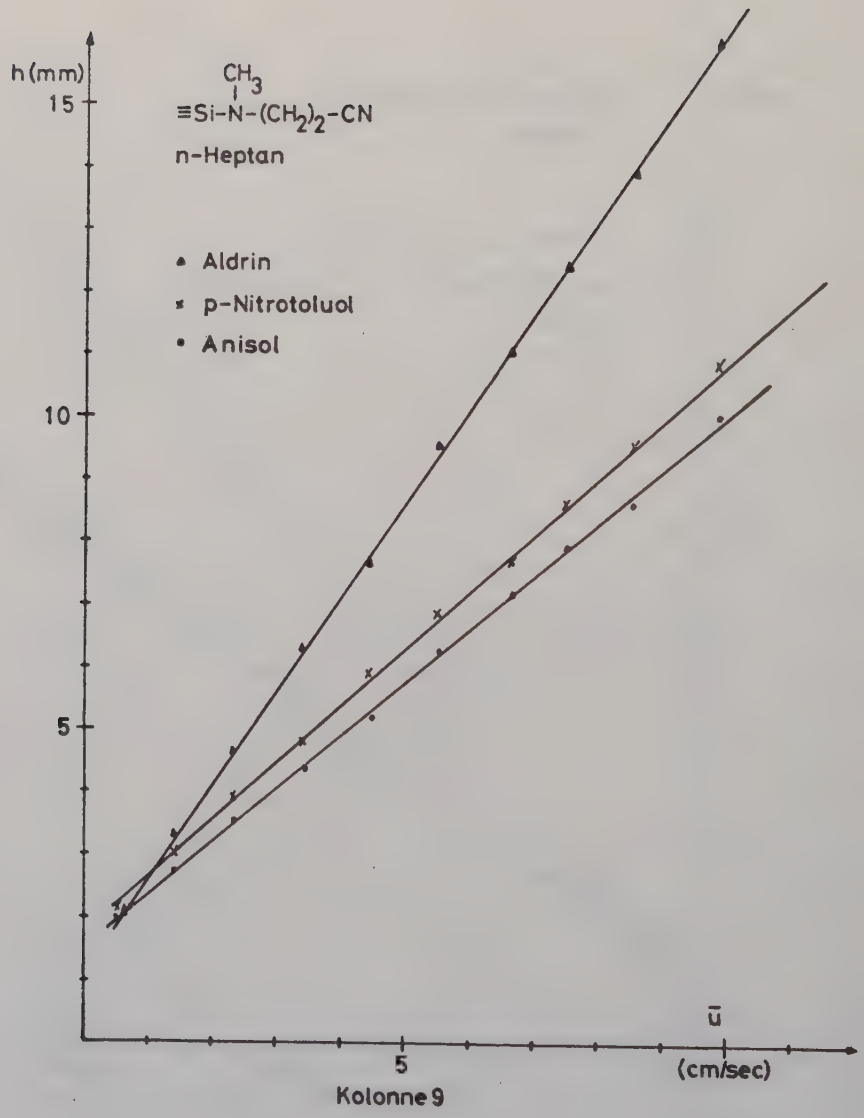

h(mm)
15
10
5
≡Si-N-(CH2)2-CN
CH3
n-Heptan
• Aldrin
x p-Nitrotoluol
• Anisol
5
ū
(cm/sec)
Kolonne 9

Abb. 5

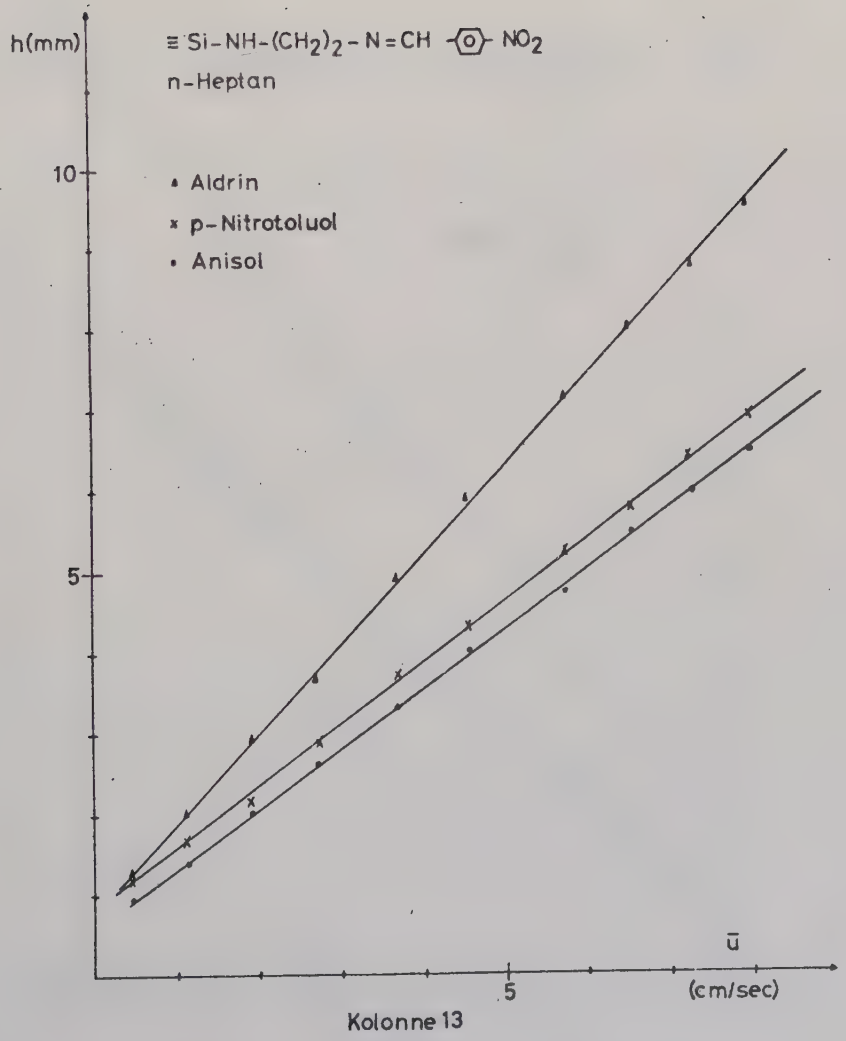

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-NO2
n-Heptan
10
• Aldrin
× p-Nitrotoluol
• Anisol
5
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 13

Abb. 6

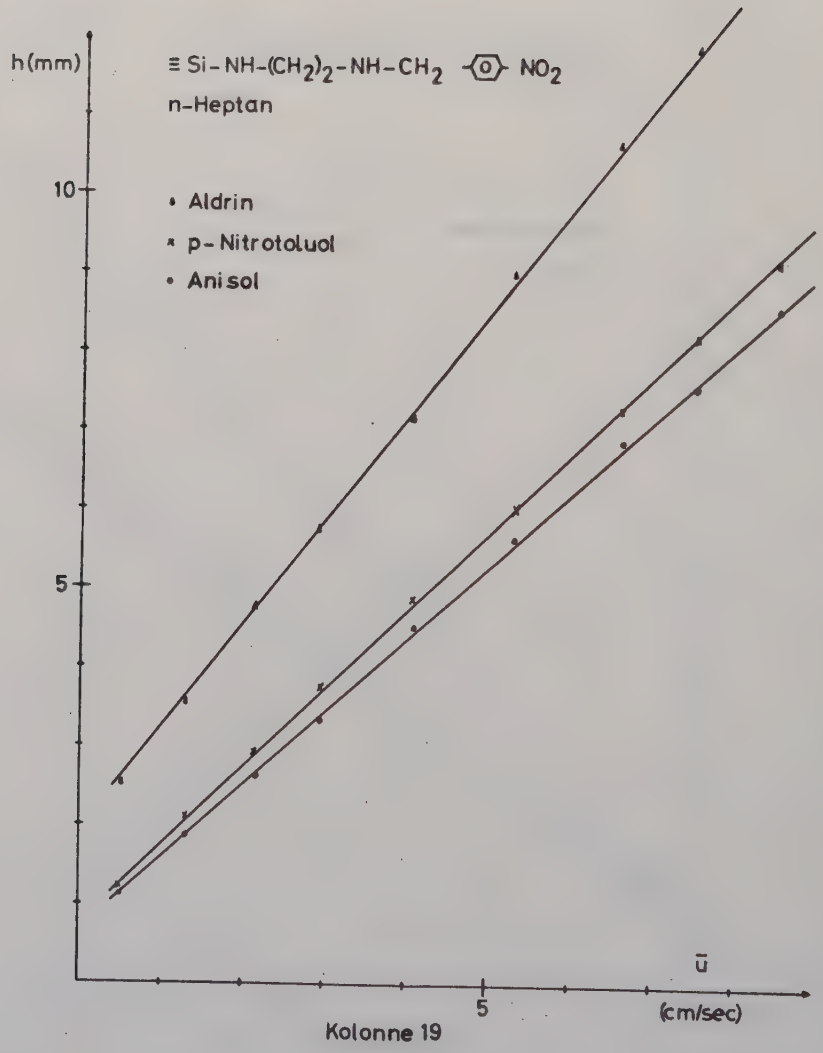

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-NH-CH2 -⟨o⟩- NO2
n-Heptan
10
• Aldrin
× p-Nitrotoluol
• Anisol
5
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 19

Abb. 7

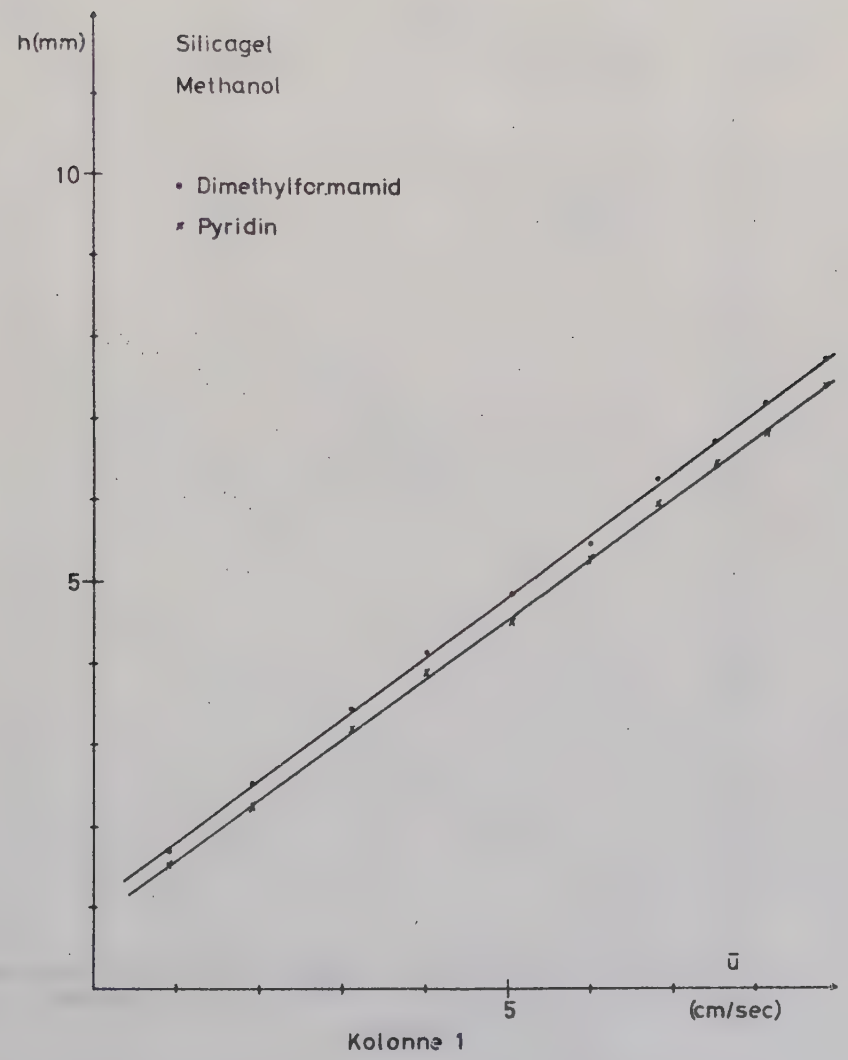

h(mm)
Silicagel
Methanol
10
• Dimethylformamid
x Pyridin
5
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 1

Abb. 8

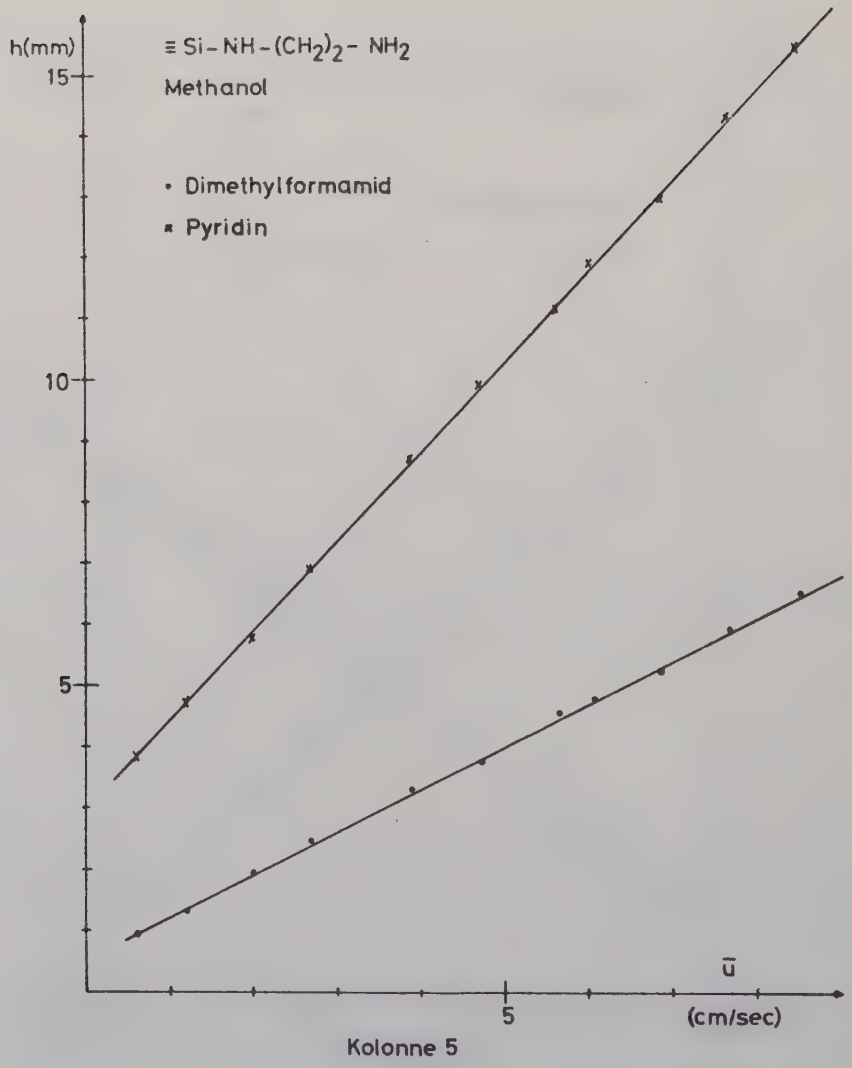
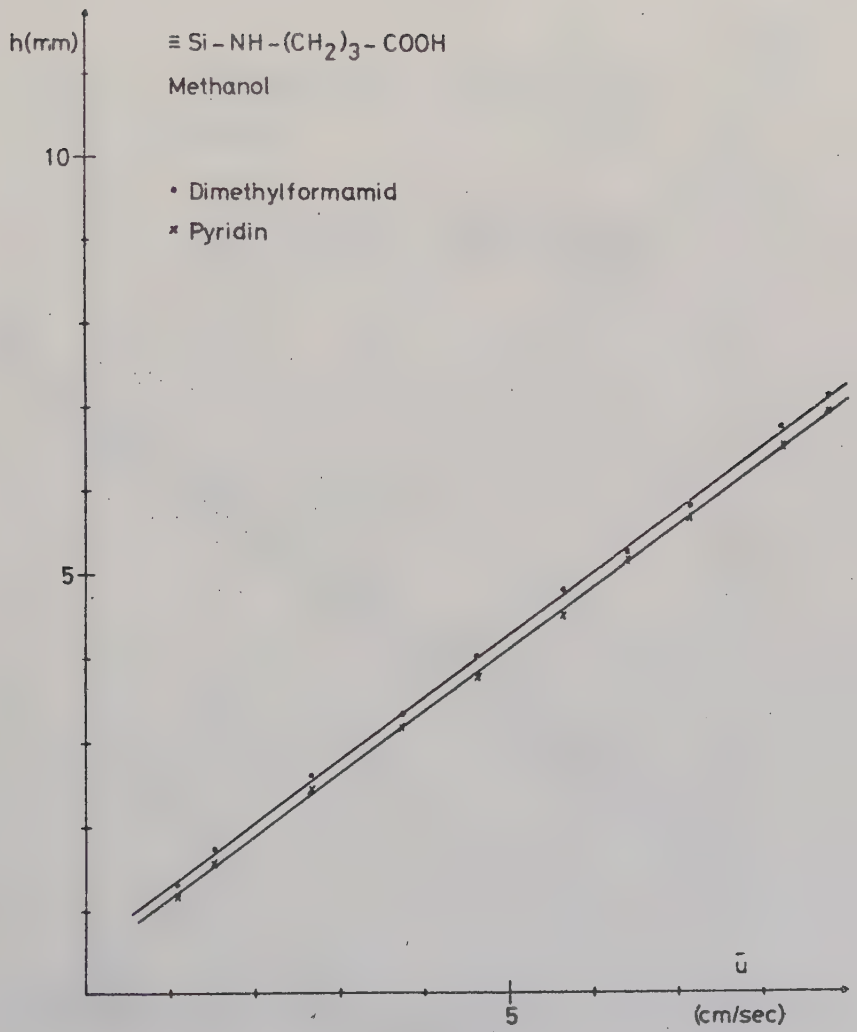
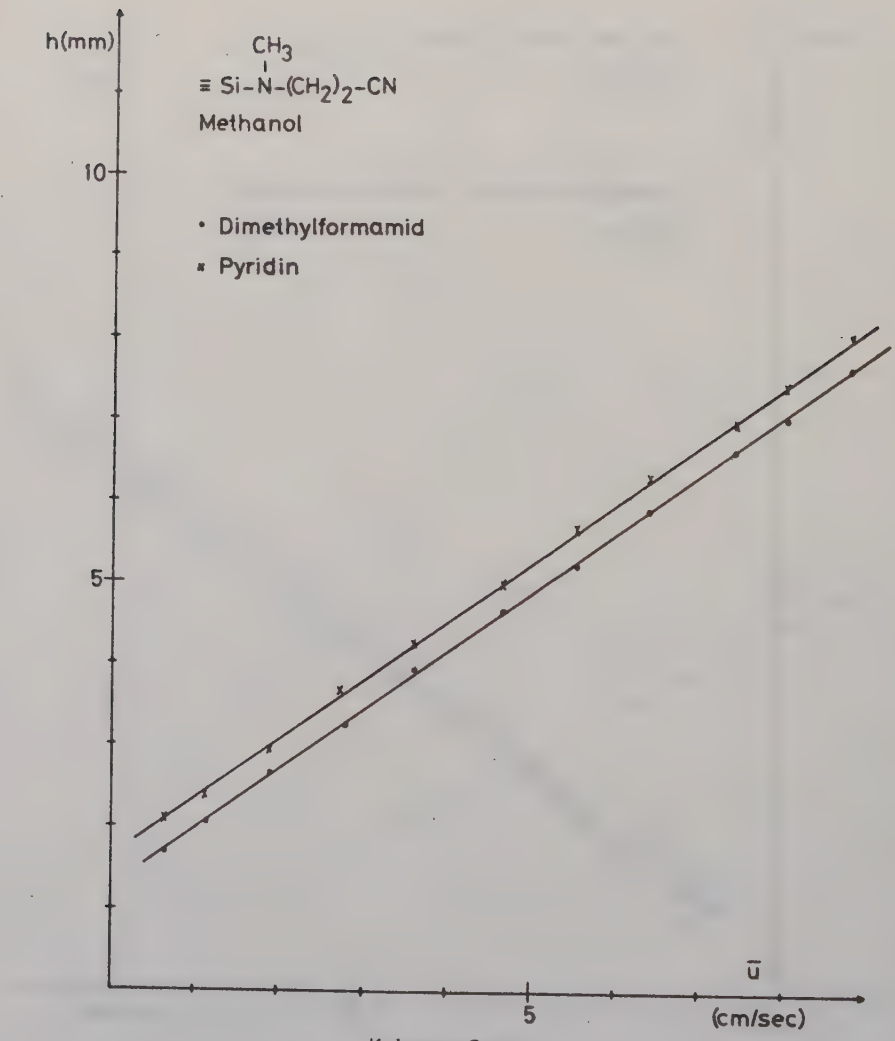

h(mm)
15
10
5
≡ Si - NH - (CH2)2 - NH2
Methanol
• Dimethylformamid
× Pyridin
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 5

Abb. 9



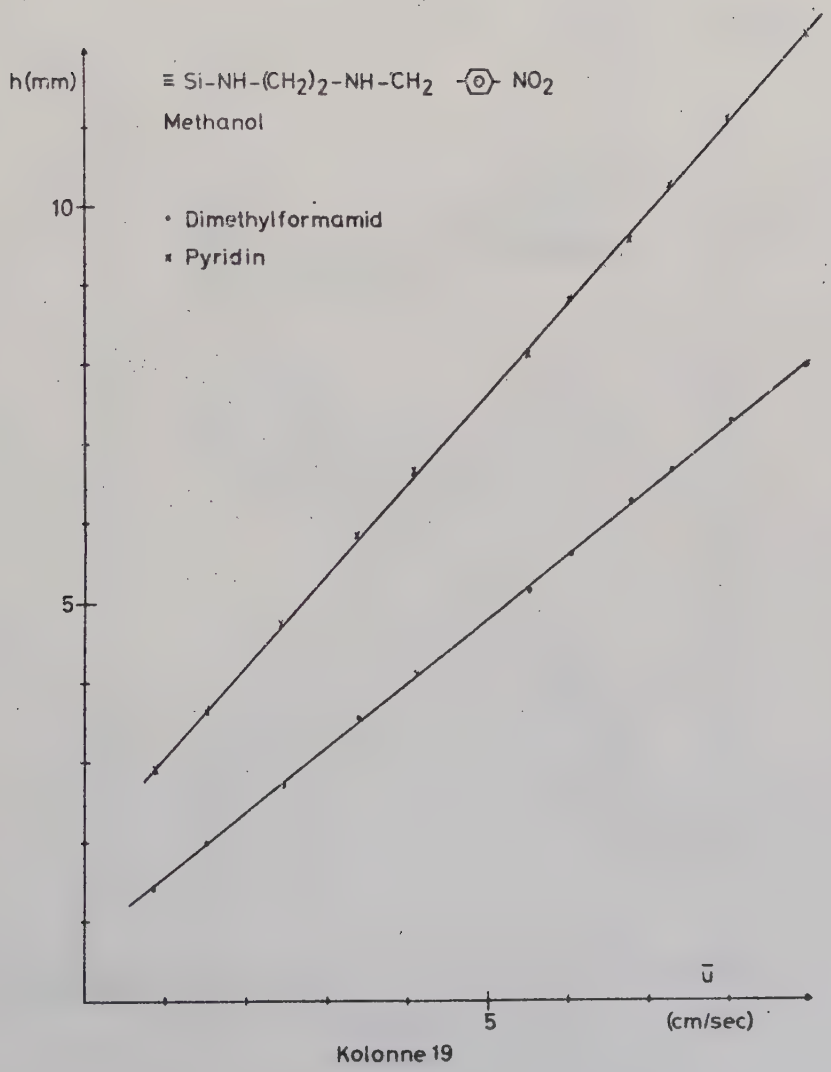
Kolonne 7

Abb. 10



Kolonne 9

Abb. 11



Kolonne 19

Abb. 12

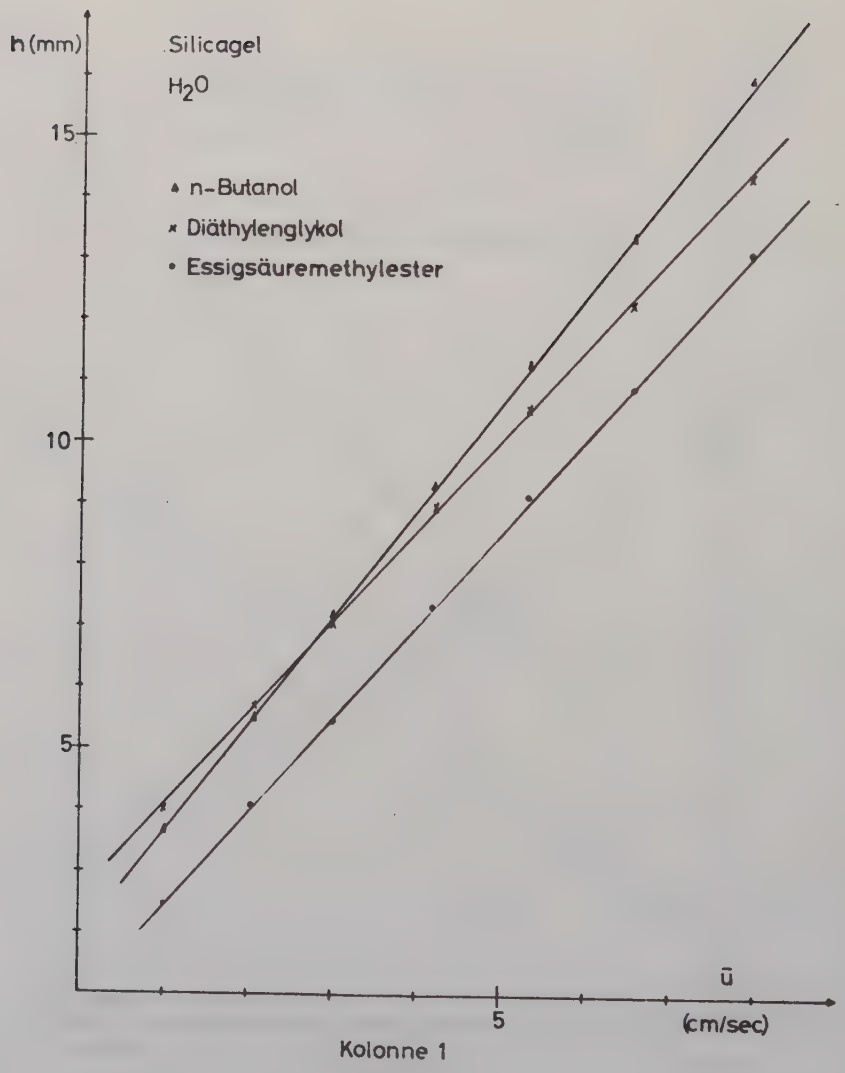
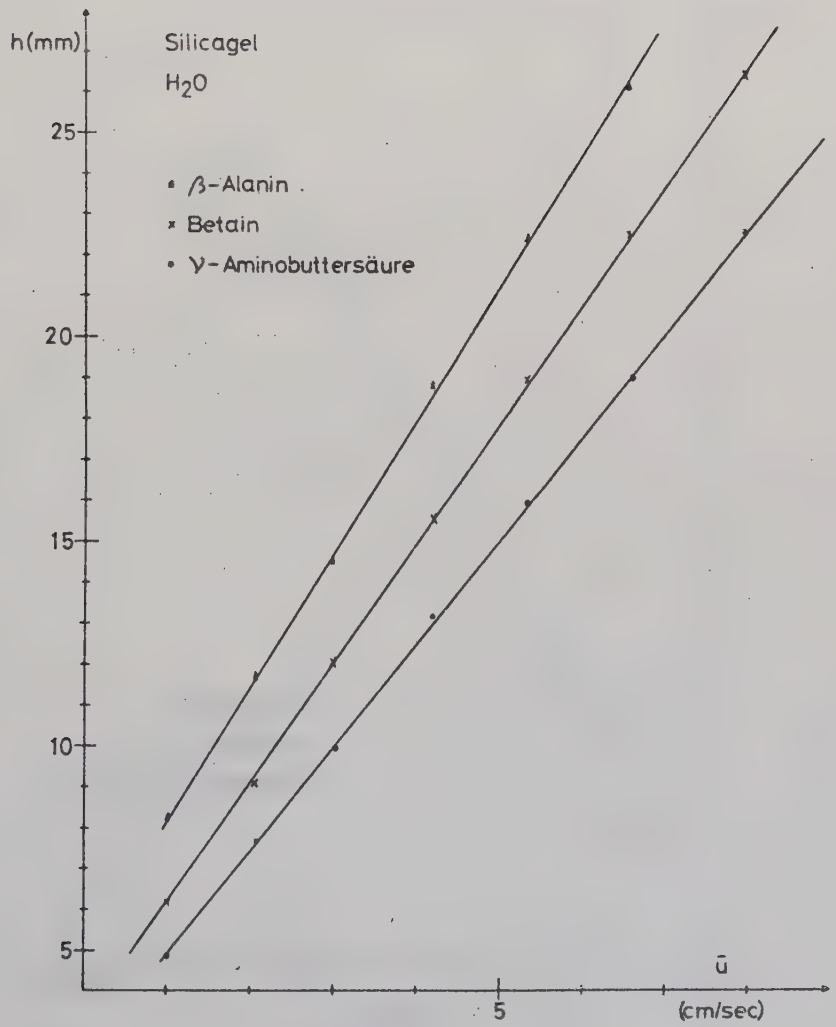
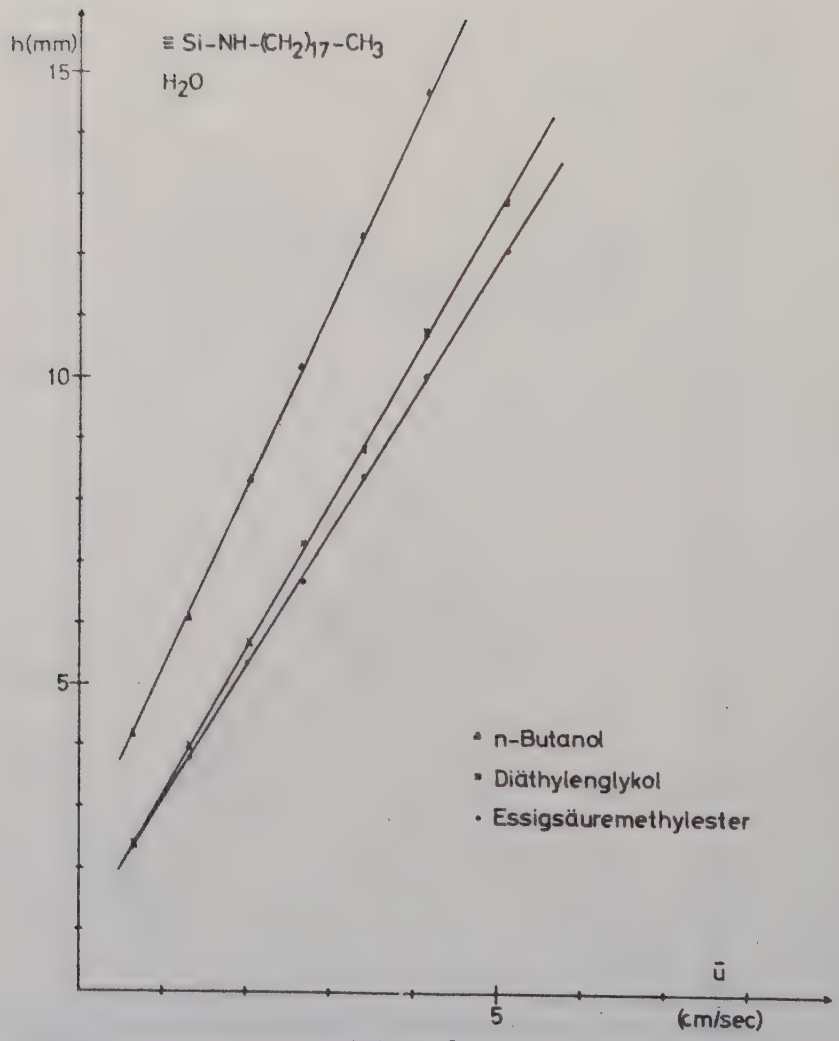

h (mm)
Silicagel
H_2O
15
10
5
▲ n-Butanol
× Diäthylenglykol
• Essigsäuremethylester
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 1

Abb. 13



Kolonne 1

Abb. 14



Kolonne 3

Abb. 15

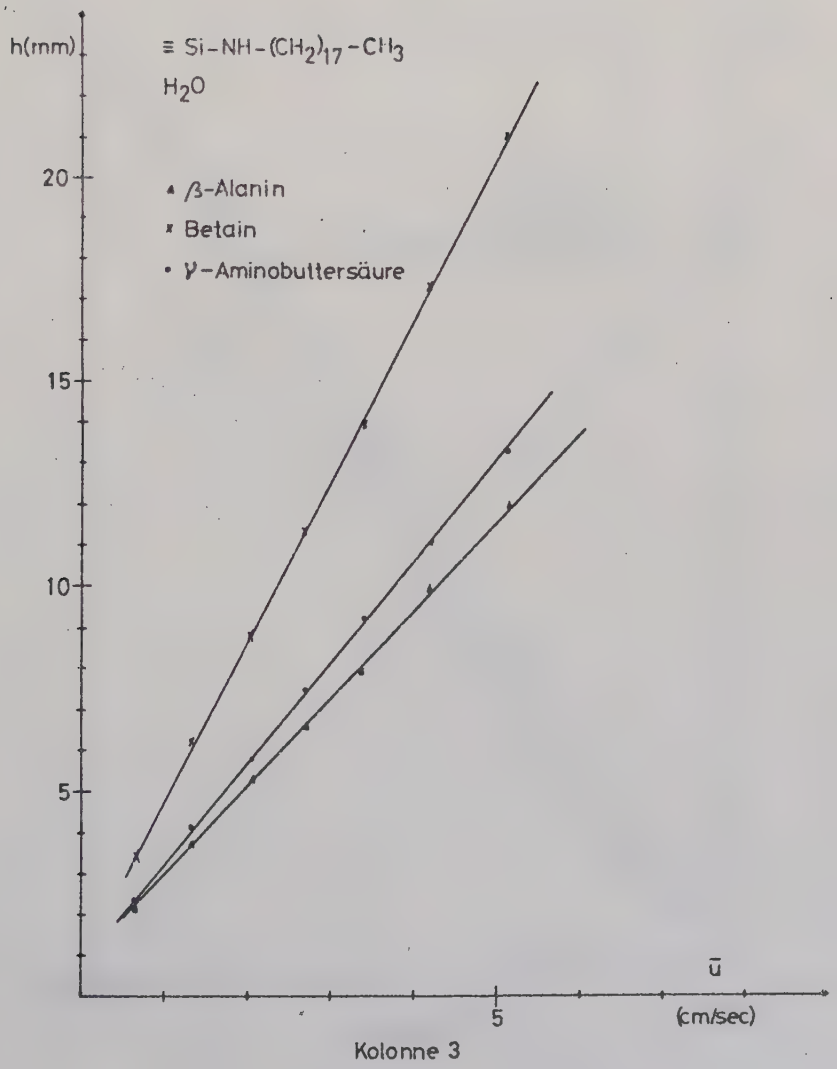
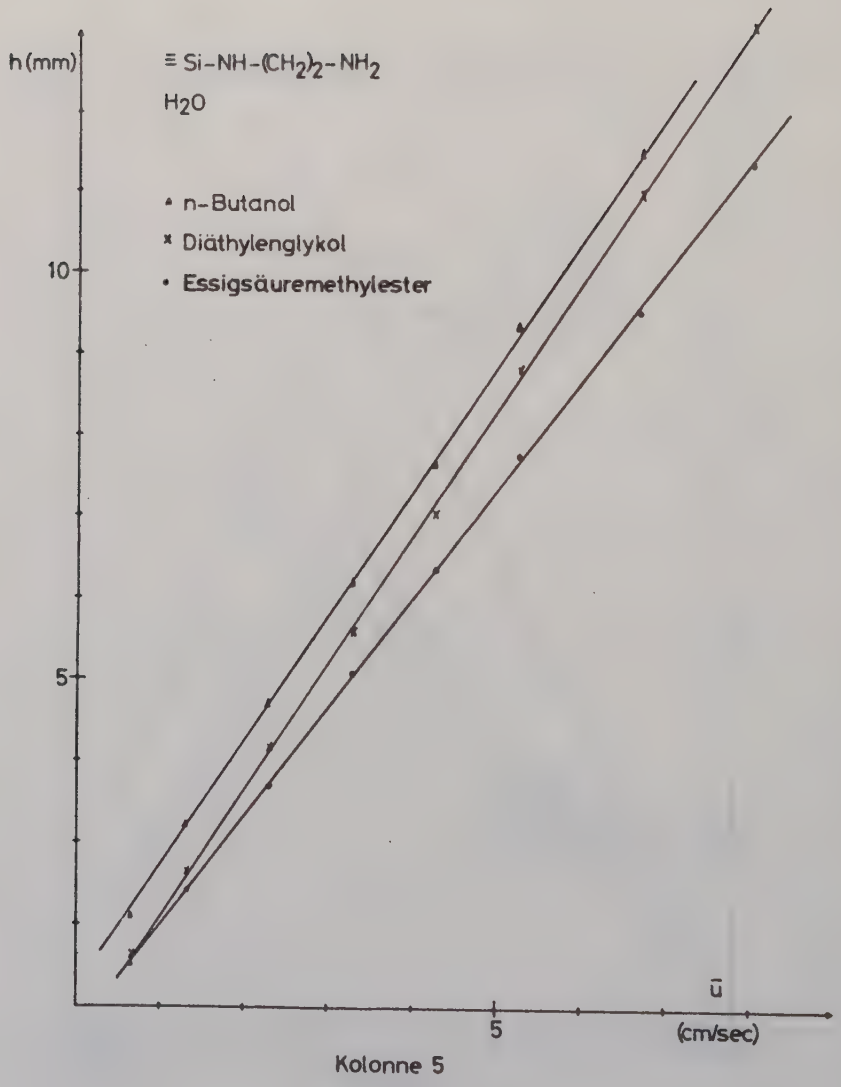
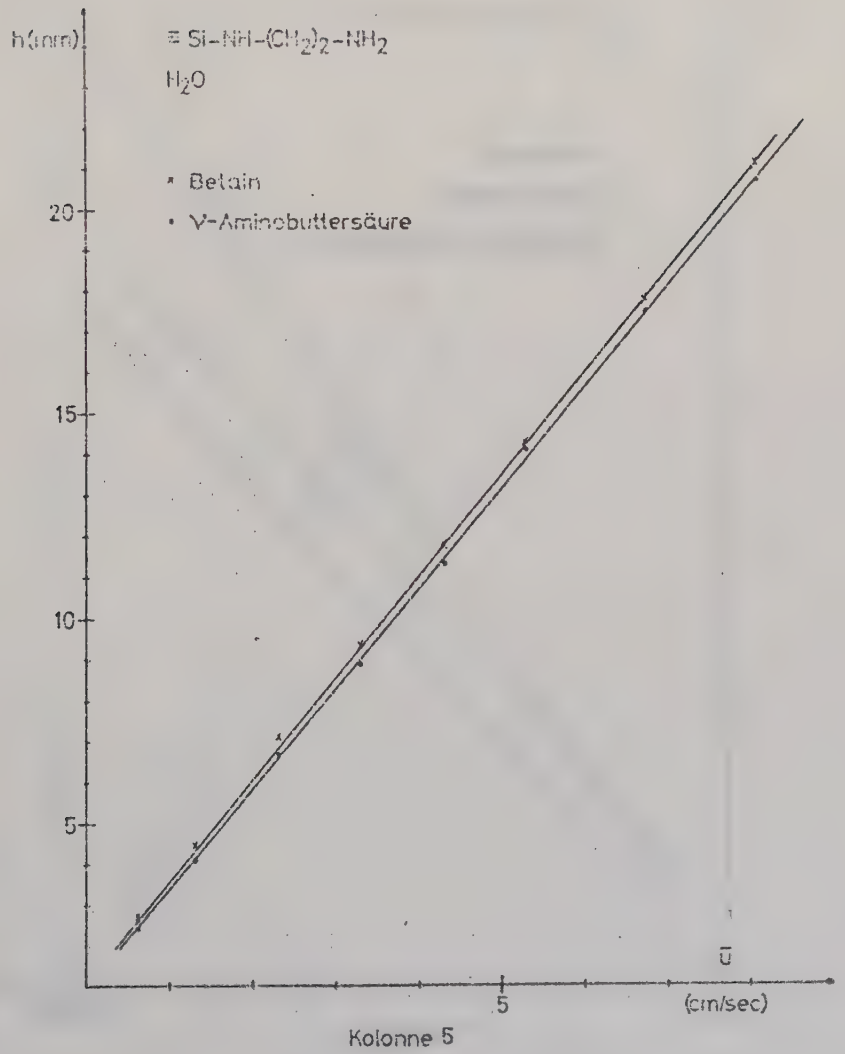

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)17-CH3
H2O
20
15
10
5
▲ β-Alanin
× Betain
• γ-Aminobuttersäure
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 3

Abb. 16



Kolonne 5

Abb. 17



Kolonne 5

Abb. 18

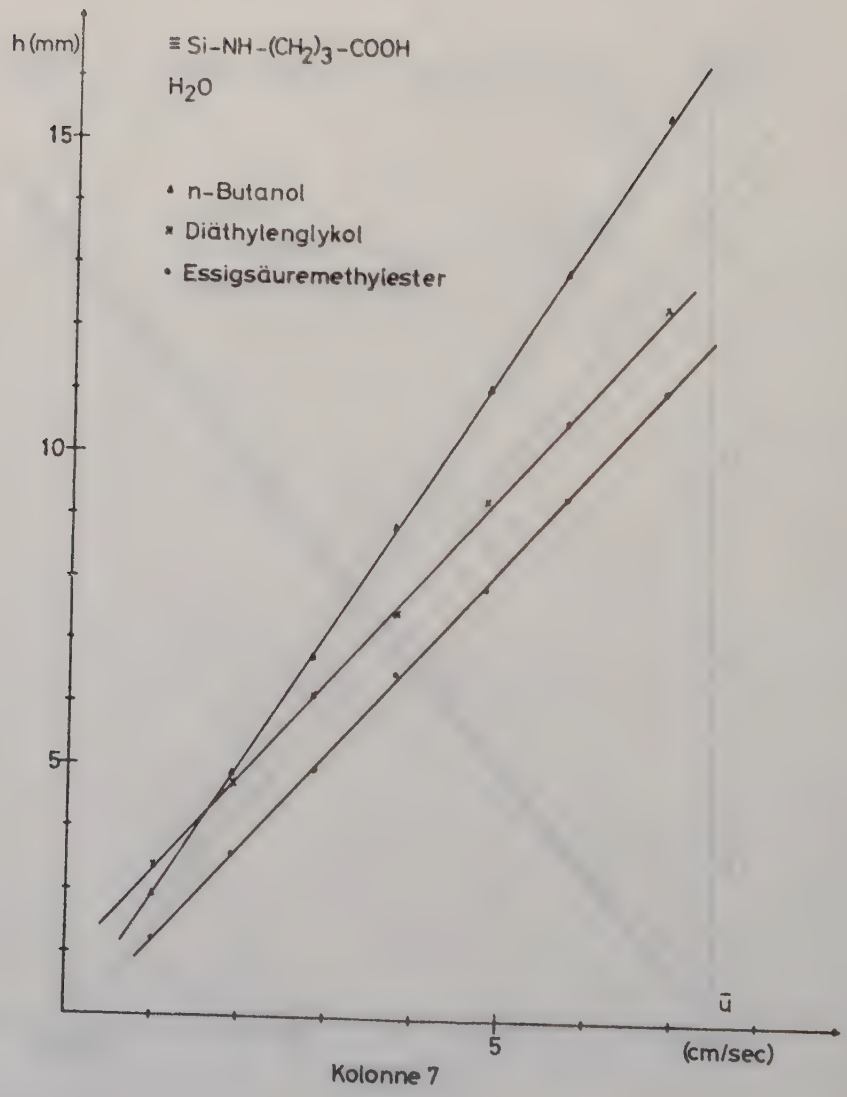
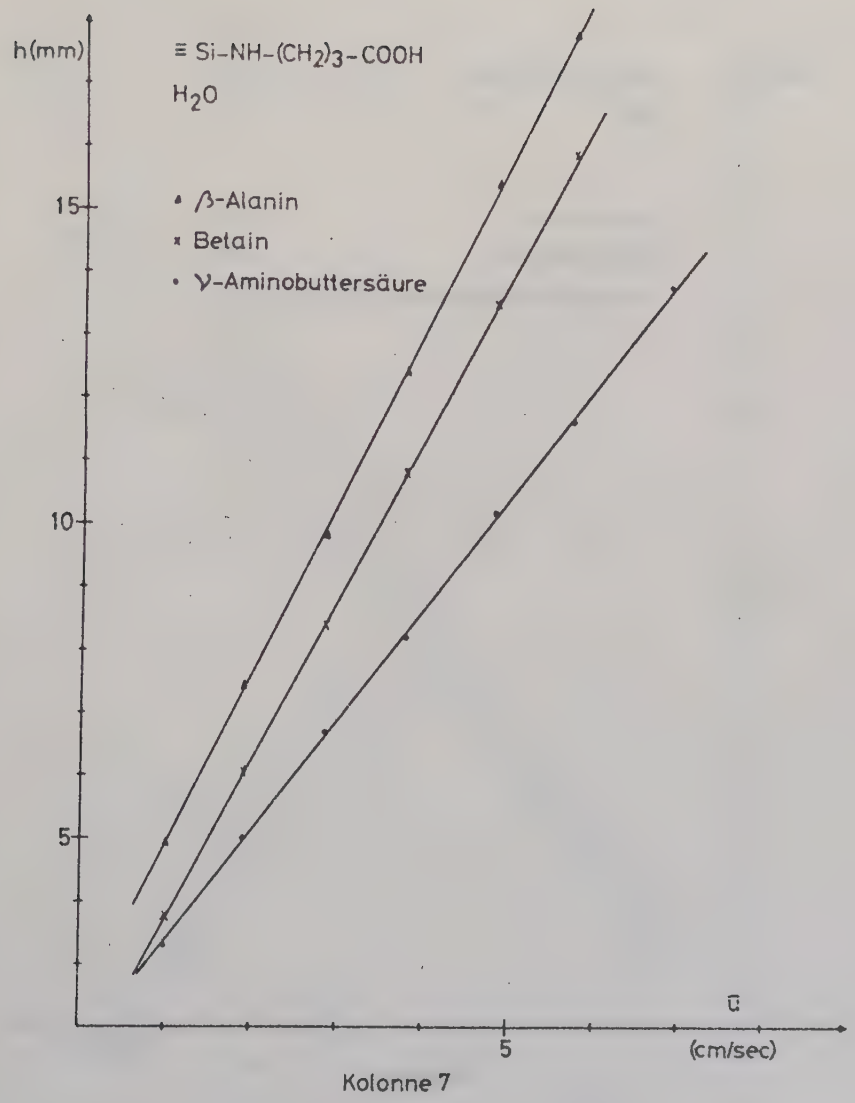
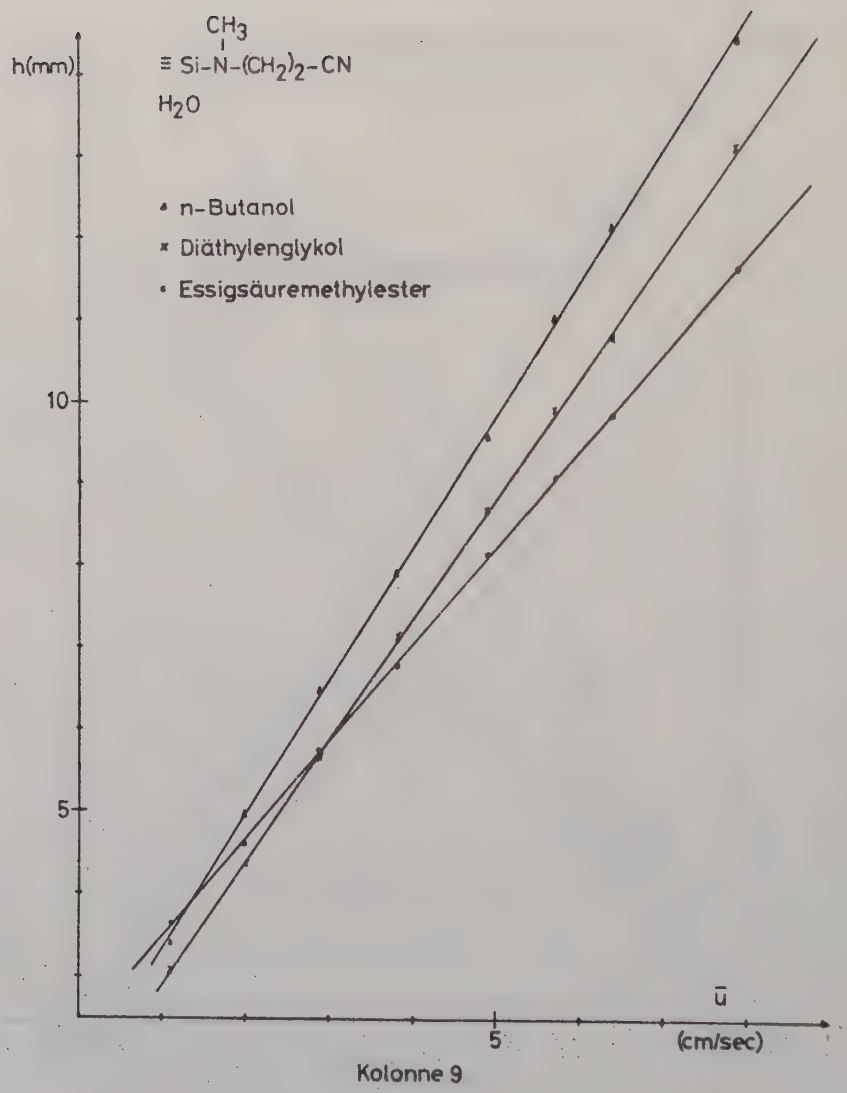

h (mm)
≡ Si-NH-(CH2)3-COOH
H2O
15
10
5
• n-Butanol
× Diäthylenglykol
• Essigsäuremethylester
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 7

Abb. 19



Kolonne 7

Abb. 20



Kolonne 9

Abb. 21

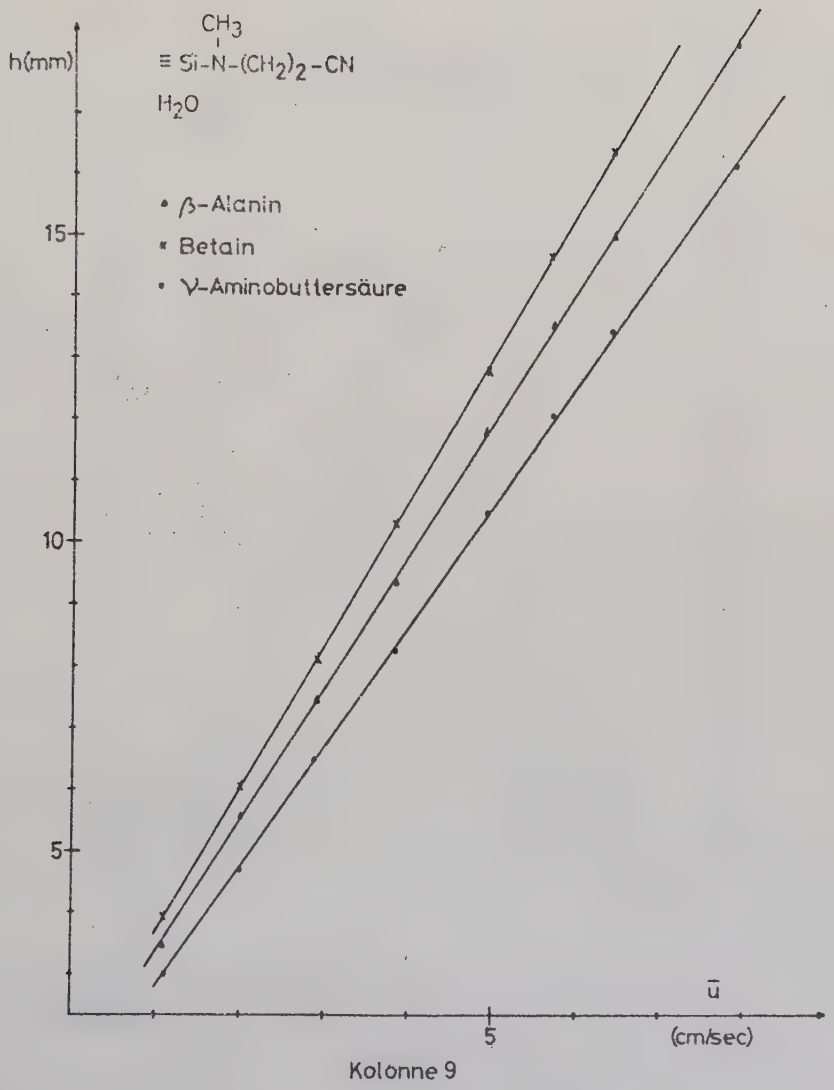

h(mm)
≡ Si-N-(CH2)2-CN
CH3
H2O
• β-Alanin
• Betain
• γ-Aminobuttersäure
15
10
5
5
ū
(cm/sec)
Kolonne 9

Abb. 22

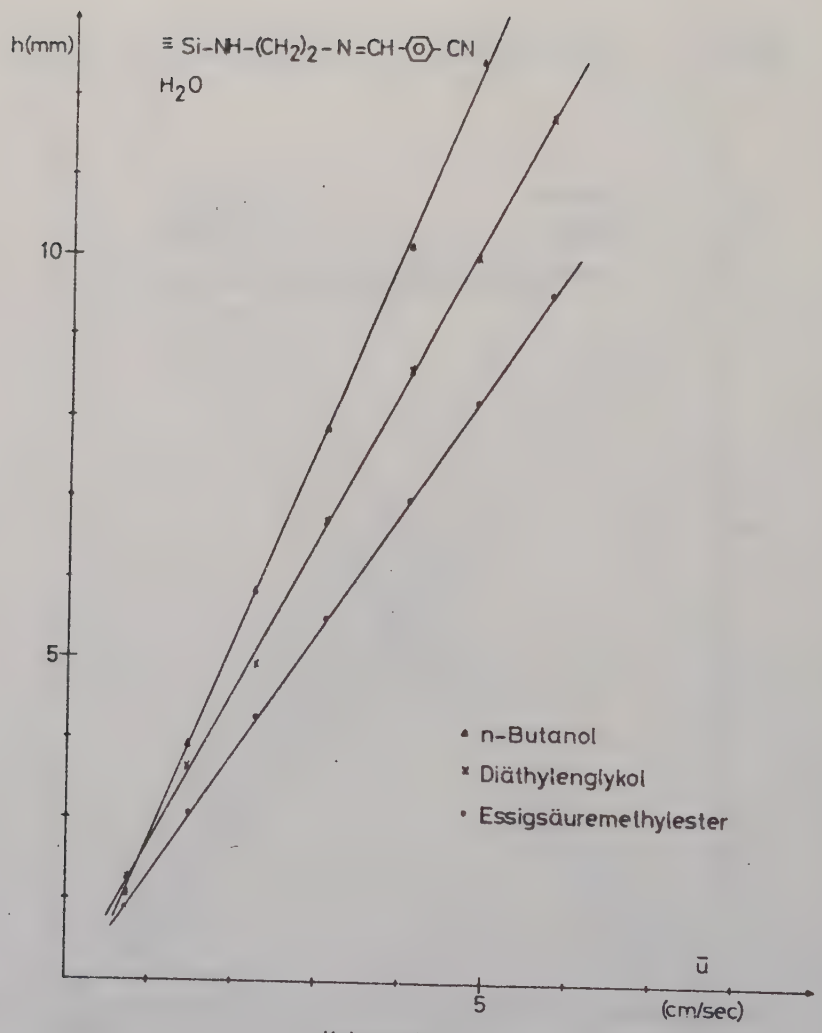

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH-⟨O⟩-CN
H2O
10
5
n-Butanol
Diäthylenglykol
Essigsäuremethylester
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 14

Abb. 23

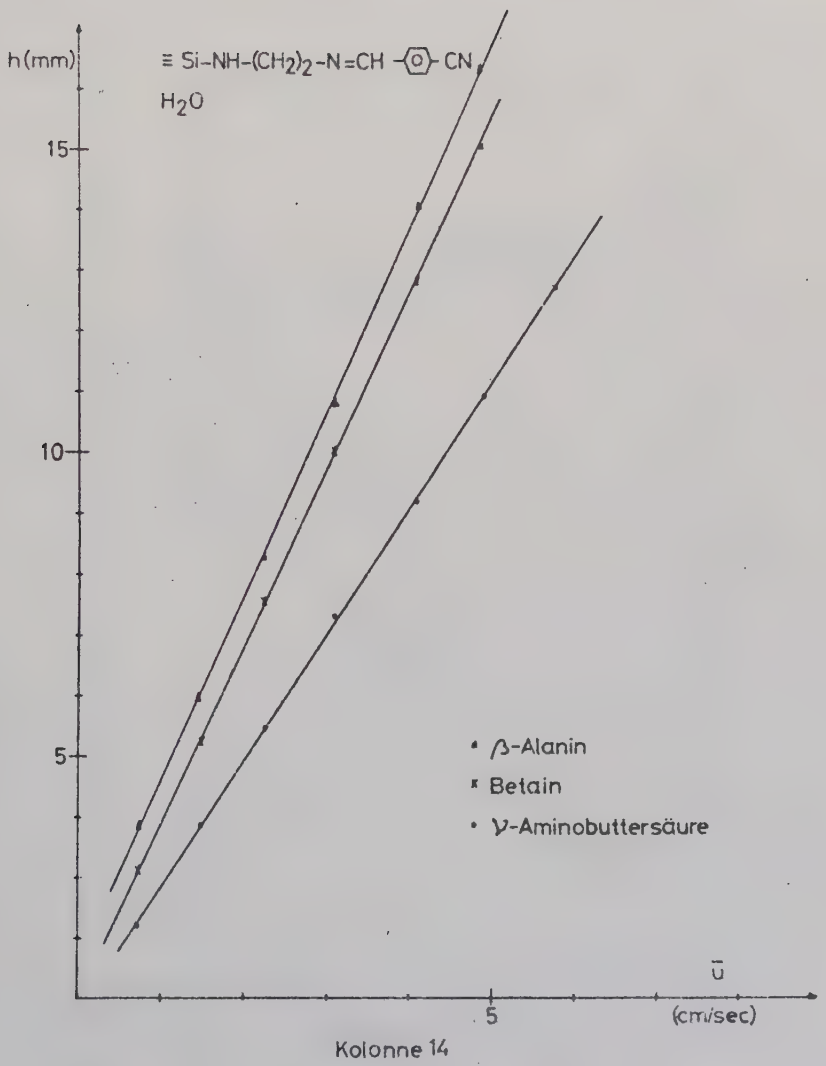

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH -⟨O⟩- CN
H2O
15
10
5
β-Alanin
Betain
γ-Aminobuttersäure
5
(cm/sec)
Kolonne 14

Abb. 24

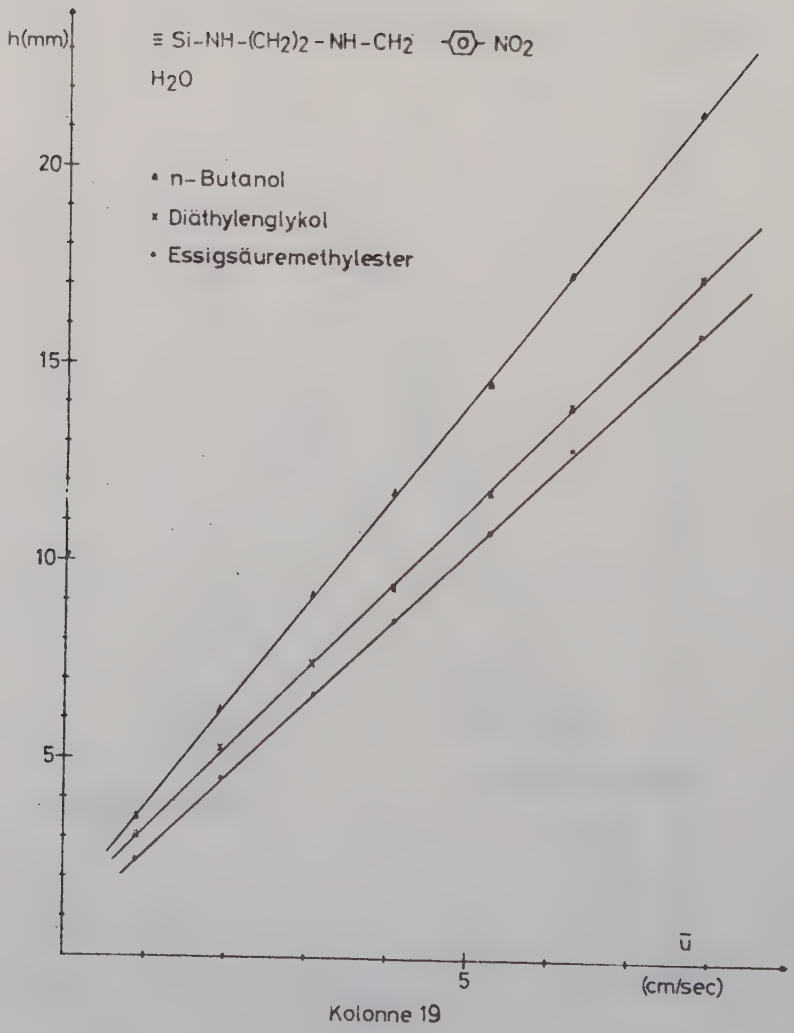

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-NH-CH2
NO2
H2O
20
15
10
5
• n-Butanol
x Diäthylenglykol
• Essigsäuremethylester
ū
5
(cm/sec)
Kolonne 19

Abb. 25

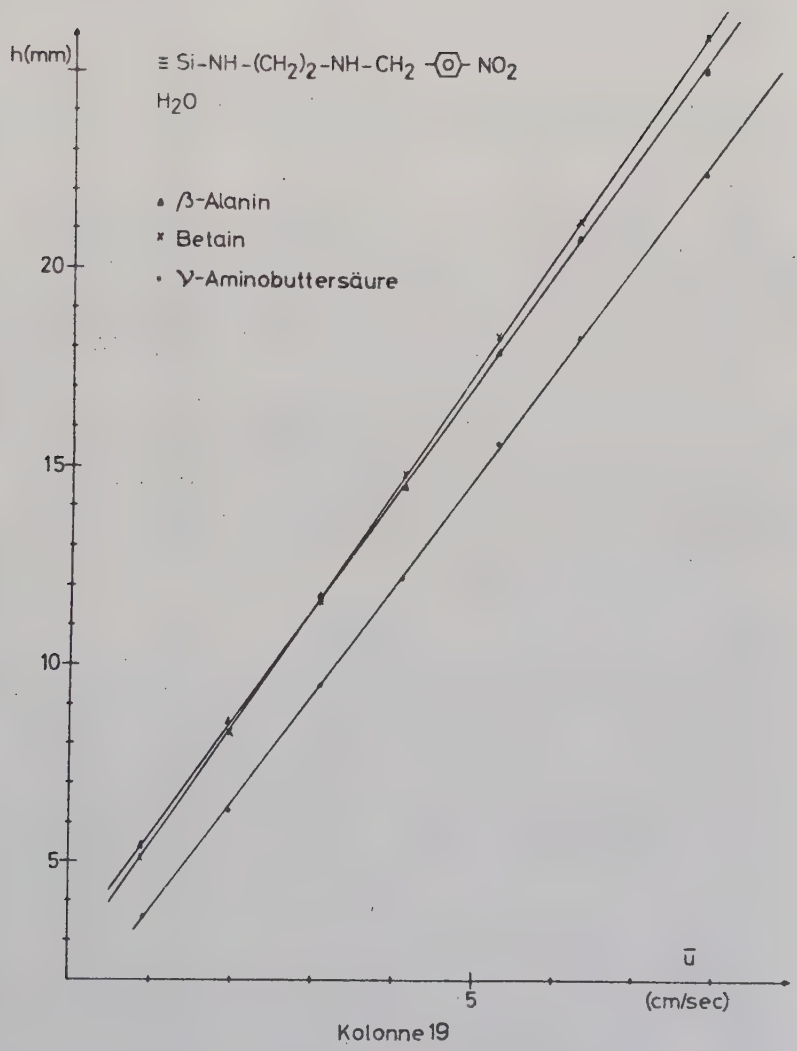

h(mm)
≡ Si-NH-(CH2)2-NH-CH2 -⬡- NO2
H2O
β-Alanin
Betain
γ-Aminobuttersäure
20
15
10
5
5
ū
(cm/sec)
Kolonne 19

Abb. 26

Tabelle 26

Mobile Phase: n-Heptan

Stationäre Phase	Proben	k'	r_{12} (Anthracen)	C-Terme (10^{-3} sec)
Silicagel	Aldrin	0,47	0,33	122,0
Kolonne 1	Anisol	2,55	1,81	81,5
	p-Nitrotoluol	7,2	5,1	89,0
≡Si-NH-$(CH_2)_{17}$-CH_3	Aldrin	0,3	0,36	126,5
Kolonne 3	Anisol	0,72	0,86	81,5
	p-Nitrotoluol	2,7	3,2	128,0
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH_2	Aldrin	0,64	0,35	123,0
Kolonne 5	Anisol	1,4	0,78	69,0
	p-Nitrotoluol	5,1	2,83	73,5
≡Si-NH-$(CH_2)_3$-COOH	Aldrin	0,41	0,315	116,0
Kolonne 7	Anisol	1,56	1,2	70,0
	p-Nitrotoluol	4,9	3,77	71,0
≡Si-N(CH_3)-$(CH_2)_2$-CN	Aldrin	0,68	0,28	151,0
Kolonne 9	Anisol	1,65	0,69	83,0
	p-Nitrotoluol	4,4	1,84	90,5
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_6H_4-NO_2-p	Aldrin	0,4	0,245	110,0
Kolonne 13	Anisol	1,7	1,04	72,0
	p-Nitrotoluol	5,15	3,15	75,0
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p	Aldrin	0,66	0,10	131,0
Kolonne 19	Anisol	1,22	0,335	89,0
	p-Nitrotoluol	5,32	1,46	95,5
Mobile Phase: Methanol			(Aceton)	
Silicagel	D M F	0,32	3,2	73,5
Kolonne 1	Pyridin	0,25	2,5	72,0
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH_2	D M F	0,19	3,16	67,5
Kolonne 5	Pyridin	0,14	2,33	140,0
≡Si-NH-$(CH_2)_3$-COOH	D M F	0,3	3,0	74,0
Kolonne 7	Pyridin	0,24	2,4	73,0
≡Si-N(CH_3)-$(CH_2)_2$-CN	D M F	0,24	2,82	70,0
Kolonne 9	Pyridin	0,23	2,71	71,0
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p	D M F	0,34	2,61	79,0
Kolonne 19	Pyridin	0,26	2,0	111,0

Tabelle 27

Mobile Phase: Wasser

Stationäre Phase	Proben	k'	r_{12} (γ-Aminobutters.)	C-Terme (10^{-3} sec)	Proben	k'	r_{12}	C-Terme (10^{-3} sec)
Silicagel	n-Butanol	0,25	0,47	168	γ-Aminobuttersäure	0,54	1,0	255
Kolonne 1	Diäthylenglycol	0,2	0,37	142	β-Alanin	0,91	1,68	320
	E M E	0,26	0,48	149	Betain	1,22	2,26	290
≡Si-NH-$(CH_2)_{17}$-CH_3	n-Butanol	0,7	2,92	282	γ-Aminobuttersäure	0,24	1,0	248
Kolonne 3	Diäthylenglycol	0,2	0,83	227	β-Alanin	0,15	0,63	213
	E M E	0,38	1,56	212	Betain	0,94	3,9	288
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH_2	n-Butanol	0,29	1,04	148	γ-Aminobuttersäure	0,26	1,0	247
Kolonne 5	Diäthylenglycol	0,2	0,71	155	β-Alanin	1,0	3,57	-
	E M E	0,26	0,93	132	Betain	0,95	3,4	248
≡Si-NH-$(CH_2)_3$-COOH	n-Butanol	0,27	1,23	211	γ-Aminobuttersäure	0,22	1,0	174
Kolonne 7	Diäthylenglycol	0,16	0,73	150	β-Alanin	0,5	2,27	267
	E M E	0,26	1,18	150	Betain	0,8	3,63	252
≡Si-N(CH_3)-$(CH_2)_2$-CN	n-Butanol	0,26	1,53	160	γ-Aminobuttersäure	0,17	1,0	195
Kolonne 9	Diäthylenglycol	0,12	0,71	141	β-Alanin	0,2	1,18	212
	E M E	0,25	1,47	119	Betain	0,68	4,0	231
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-N=CH-C_6H_4-CN-p	n-Butanol	0,3	1,76	242	γ-Aminobuttersäure	0,17	1,0	202
Kolonne 14	Diäthylenglycol	0,2	1,18	168	β-Alanin	0,13	0,76	293
	E M E	0,28	1,65	146	Betain	0,94	5,53	282
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p	n-Butanol	0,52	2,26	245	γ-Aminobuttersäure	0,23	1,0	275
Kolonne 19	Diäthylenglycol	0,22	0,96	200	β-Alanin	0,28	1,22	283
	E M E	0,4	1,74	184,5	Betain	1,1	4,77	295

Tabelle 28

mobile Phasen	n-Heptan			Methanol		Wasser					
Proben	Aldrin	Anisol	p-Nitro-toluol	Dimethyl-formamid	Pyridin	n-Butanol	Diäthylen-glycol	Essigsäure-methylester	1'-Amino-buttersäure	β-Alanin	Betain
Kolonne	$\frac{n}{t}$ (sec^{-1})			$\frac{n}{t}$ (sec^{-1})		$\frac{n}{t}$ (sec^{-1})					
1	3,8	2,15	0,9	5,8	6,75	2,95	2,9	4,0	1,75	0,91	0,99
2	3,7	4,55	1,7	-	-	2,45	3,25	3,8	3,3	2,85	1,5
3	4,65	5,35	1,8	6,35	-	1,45	3,0	2,75	2,85	3,35	1,2
4	4,15	3,05	1,6	-	-	2,65	3,75	4,4	3,35	3,4	2,15
5	3,85	4,15	1,45	8,75	2,9	3,55	4,5	4,65	2,65	0,9	1,65
6	3,55	1,4	-	6,85	4,0	3,15	3,9	3,65	2,8	1,9	1,35
7	4,8	3,5	1,55	7,3	8,3	3,1	3,45	4,25	3,15	1,7	1,75
8	3,95	4,35	1,95	6,2	5,5	3,0	3,45	3,9	3,15	4,0	1,8
9	2,85	2,3	1,0	5,85	5,15	3,15	4,0	3,4	3,55	3,0	1,95
10	3,6	3,1	0,95	11,5	3,3	1,45	2,75	2,45	3,5	2,9	1,2
11	4,2	3,15	1,4	-	-	1,7	1,95	2,45	2,1	2,6	0,95
12	3,5	1,35	0,75	6,35	7,0	2,8	3,3	3,5	3,3	3,55	1,45
13	4,75	3,5	1,4	8,6	8,8	1,6	3,4	3,45	3,35	1,45	1,35
14	3,65	1,95	1,4	7,45	7,75	2,95	3,6	4,0	3,4	2,3	1,5
15	3,9	2,5	1,35	6,75	7,4	2,45	3,05	3,15	2,15	1,7	1,25
16	4,0	2,9	1,2	-	-	1,85	2,35	2,3	2,45	2,75	1,15
17	3,8	2,2	1,35	8,8	6,65	1,75	2,45	2,2	2,6	3,4	1,15
18	3,85	1,9	0,65	7,8	6,9	1,65	2,6	3,2	2,4	2,8	1,1
19	2,6	3,55	1,15	6,2	3,7	2,05	3,05	3,1	2,45	1,75	1,1

Kolonnen 1 - 19: $K = 2 \cdot 10^{-8}$ cm^2

Tabelle 29

mobile Phasen	n-Heptan			Methanol		Wasser					
Proben	Aldrin	Anisol	p-Nitro-toluol	Dimethyl-formamid	Pyridin	n-Butanol	Diäthylen-glycol	Essigsäure-methylester	γ-Amino-buttersäure	β-Alanin	Betain
Kolonne	$\frac{N}{t}$ (sec^{-1})			$\frac{N}{t}$ (sec^{-1})		$\frac{N}{t}$ (sec^{-1})					
1	0,39	1,1	0,69	0,34	0,27	0,12	0,08	0,17	0,22	0,21	0,3
2	0,19	1,05	0,92	–	–	0,16	0,09	0,14	0,05	0,05	0,26
3	0,25	0,94	0,96	0,24	–	0,24	0,08	0,21	0,11	0,06	0,28
4	0,21	0,78	0,87	–	–	0,09	0,06	0,12	0,09	0,03	0,08
5	0,59	1,4	1,0	0,22	0,44	0,18	0,13	0,2	0,13	0,23	0,39
6	0,44	0,83	–	0,35	0,19	0,1	0,06	0,17	0,15	0,21	0,33
7	0,41	1,3	1,05	0,4	0,3	0,14	0,07	0,18	0,1	0,19	0,35
8	0,38	0,94	1,1	0,36	0,15	0,1	0,08	0,14	0,09	0,05	0,15
9	0,47	0,9	0,67	0,22	0,18	0,13	0,05	0,14	0,08	0,08	0,32
10	0,31	0,87	0,64	0,1	0,44	0,13	0,04	0,17	0,04	0,03	0,25
11	0,33	1,12	0,94	–	–	0,14	0,07	0,21	0,05	0,01	0,23
12	0,41	0,87	0,61	0,32	0,21	0,14	0,11	0,16	0,11	0,05	0,33
13	0,4	1,38	1,0	0,4	0,3	0,25	0,13	0,43	0,16	0,29	0,35
14	0,37	0,87	0,94	0,38	0,25	0,16	0,1	0,21	0,07	0,03	0,35
15	0,43	1,2	0,93	0,48	0,3	0,13	0,05	0,19	0,16	0,22	0,32
16	0,34	1,12	0,8	–	–	0,18	0,07	0,21	0,04	0,02	0,28
17	0,38	1,1	0,98	0,38	0,23	0,19	0,13	0,31	0,15	0,07	0,29
18	0,39	1,1	0,42	0,42	0,19	0,15	0,08	0,2	0,13	0,1	0,32
19	0,41	1,1	0,8	0,4	0,16	0,24	0,1	0,25	0,09	0,08	0,3

7. DISKUSSION DER FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHISCHEN ERGEBNISSE

7.1. Relative Retentionen

Änderungen der k'-Werte bzw. relativen Retentionen r_{12} beim Vergleich verschiedener Kolonnen lassen sich auf unterschiedliche chemische Beschaffenheit der Oberfläche des Adsorbens zurückführen. Im folgenden sollen für die stationären Phasen, getrennt nach mobilen Phasen, die jeweils auftretenden Unterschiede in Abhängigkeit von Art und Anzahl oberflächenständiger Gruppierungen und unter Berücksichtigung sterischer Gesichtspunkte interpretiert werden.

Zu diesem Zweck wurden die aus den Messungen mit n-Heptan erhaltenen k'-Werte und Werte für r_{12} mit den entsprechenden Probesubstanzen für einige stationäre Phasen graphisch dargestellt (Abb. 27, 28; 29 - 31); die Änderungen der relativen Retentionen für die Messungen mit Methanol und Wasser enthalten Abb. 32 - 35 sowie Abb. 36 - 38.

Für die Diskussion der mit n-Heptan erhaltenen Ergebnisse können weitgehend Wechselwirkungen des Eluenten aufgrund dessen unpolaren Charakters mit der stationären Phase ausgeschlossen werden; somit werden die Sorptions- und Desorptionsprozesse nur durch die Wechselwirkungen der oberflächenständigen Gruppierungen mit den Probesubstanzen bestimmt. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß für die Sorption sowohl die Silanolgruppen als auch die durch Modifizierung aufgebrachten organischen Molekel, oder beide Gruppierungen, verantwortlich sein können; entscheidend hierfür ist die Anzahl der unumgesetzten Silanolgruppen bzw. Anzahl (Platzbedarf), chemische Konstitution und Konfiguration der organischen Molekel (s. Tabelle 1.1, S. 30).
Da die Silanolgruppen bevorzugt Verbindungen mit Heteroatomen irreversibel sobieren, läßt sich der Einfluß der Modifizierung besonders deutlich mit diesen Substanzklassen charakterisieren.

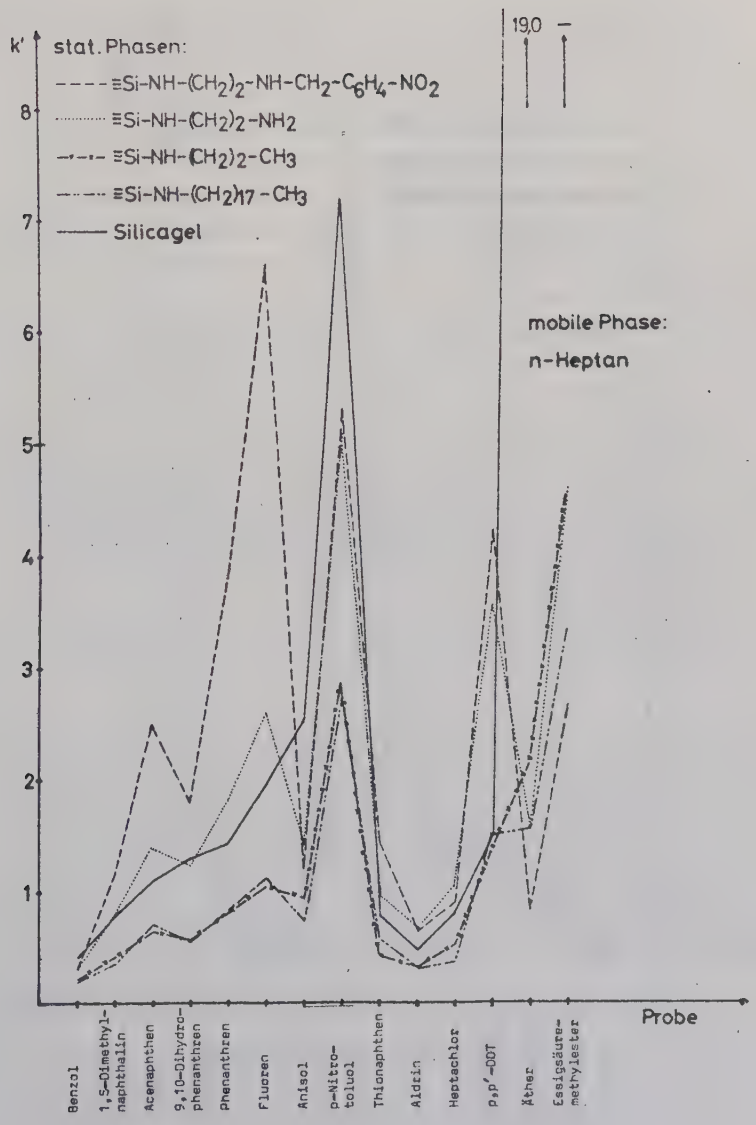

k'
stat. Phasen:
≡Si-NH-(CH2)2-NH-CH2-C6H4-NO2
≡Si-NH-(CH2)2-NH2
≡Si-NH-(CH2)2-CH3
≡Si-NH-(CH2)17-CH3
Silicagel
19,0
mobile Phase:
n-Heptan
8
7
6
5
4
3
2
1
Probe
Benzol
1,5-Dimethyl-naphthalin
Acenaphthen
9,10-Dihydro-phenanthren
Phenanthren
Fluoren
Anisol
p-Nitro-toluol
Thionaphthen
Aldrin
Heptachlor
p,p'-DDT
Äther
Essigsäure-methylester

Abb. 27

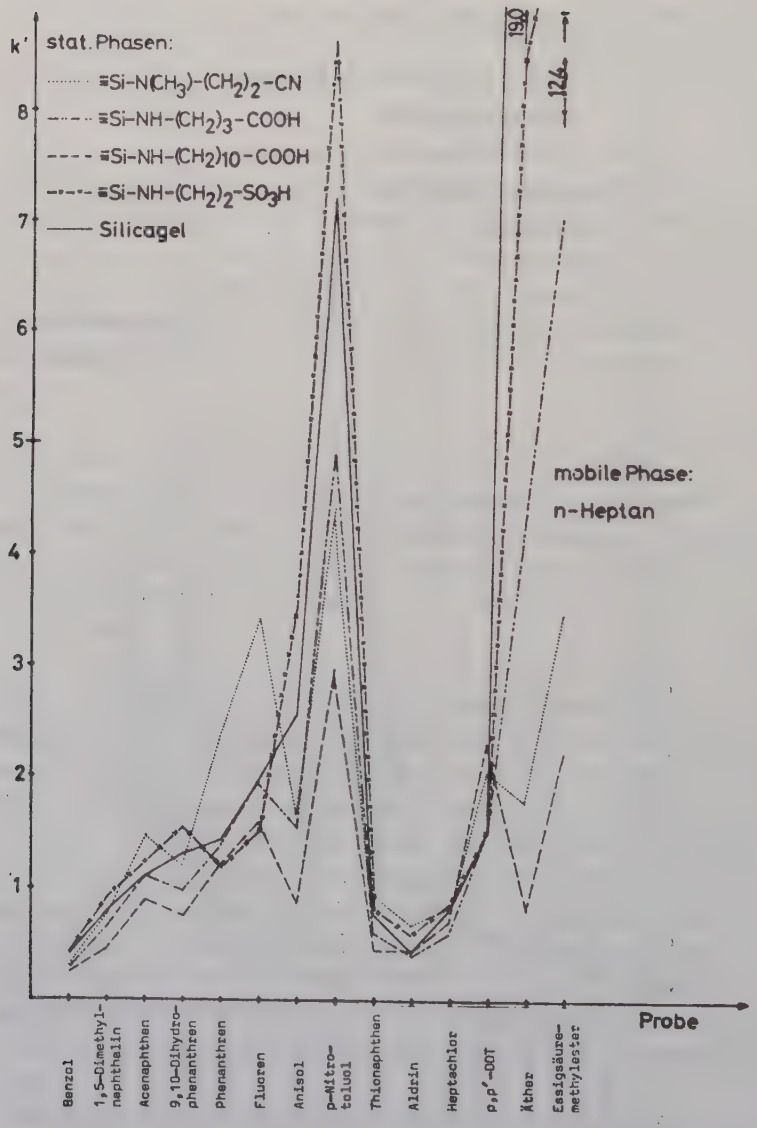

k'
stat. Phasen:
≡Si-N(CH3)-(CH2)2-CN
≡Si-NH-(CH2)3-COOH
≡Si-NH-(CH2)10-COOH
≡Si-NH-(CH2)2-SO3H
Silicagel
mobile Phase:
n-Heptan
190
126
8
7
6
5
4
3
2
1
Probe
Benzol
1,5-Dimethylnaphthalin
Acenaphthen
9,10-Dihydrophenanthren
Phenanthren
Fluoren
Anisol
p-Nitrotoluol
Thionaphthen
Aldrin
Heptachlor
p,p'-DDT
Äther
Essigsäuremethylester

Abb. 28

Während an Silicagel polare Substanzen irreversibel bzw. mit großem Kapazitätsverhältnis unter gleichzeitiger Asymmetrie der Peaks adsorbiert werden, läßt sich generell eine Abnahme der k'-Werte für Essigsäuremethylester und Äther an den oberflächenmodifizierten Phasen in Abhängigkeit von der an die Oberfläche gebundenen organischen Molekel, Platzbedarf etc., feststellen (Abb. 27, 28). So weisen bei vergleichbarem Oberflächenplatzbedarf die stationären Phasen mit $-SO_3H$ -Gruppen (Kolonne 6) und -COOH -Gruppen (Kolonne 7) entsprechend der Polarität dieser funktionellen Gruppen größere Wechselwirkungen mit Äther und Essigsäuremethylester (EME) auf als die Phasen mit aliphatischen Resten an der Oberfläche (Kolonnen 2 und 3). (Kolonnenbezeichnungen in Tabelle 1.1, Seite 30).

Der Einfluß sterischer Momente auf die Meßergebnisse bei konstanter funktioneller Gruppe zeigt sich deutlich beim Vergleich der an Kolonne 7 bzw. Kolonne 8 erhaltenen k'-Werte. Die größere Anzahl von CH_2 -Gruppen/oberflächenständiger Molekel (Kolonne 8) erklärt die kleineren k'-Werte für Äther und EME. Die Abschirmung der unumgesetzten Silanolgruppen und der daraus resultierenden verringerten Wechselwirkungen mit Probesubstanzen gilt an Kolonne 8 auch für die übrigen Probesubstanzen.

Für die in Abb. 28 angeführten Phasen wird folglich der Sorptionsprozeß durch die Zugänglichkeit der noch unmodifizierten Oberfläche und die chemische Konstitution der aufgebrachten Molekel sowie durch die Art der funktionellen Gruppe bestimmt. Kolonne 9 zeigt trotz geringerer Polarität der -CN -Gruppe größere Wechselwirkungen für Äther und EME als Kolonne 8, erklärbar aus den vorher diskutierten sterischen Momenten, jedoch bei vergleichbarem Oberflächenplatzbedarf, geringere als Kolonne 7.

Während sich die k'-Werte der Insektizide für die in Abb. 27 und 28 angegebenen Kolonnen nur wenig von den an Silicagel erhaltenen Werten unterscheiden, zeigt sich eine deutliche Verringerung der Wechselwirkungen der entsprechenden Gruppen für die Kolonnen 2, 3 und 8 mit Aromaten. Deutliche Wechselwirkungen mit Aromaten zeigen jedoch die Kolonnen 9 (-CN -Gruppe) und besonders Kolonne 10 ($-NO_2$ -Gruppe) bei

vergleichbarem Platzbedarf beider stationärer Phasen. Dieses Verhalten läßt sich auf die Fähigkeit, insbesondere der $-NO_2$ -Gruppe, zurückführen, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Alkylderivaten π-Komplexe bzw. Ladungstransfer-Komplexe einzugehen.
In Tabelle 30 (S. 155) sind die k'-Werte der entsprechenden Probesubstanzen für die Kolonnen 1, 9 und 19 aufgeführt. Durch die Größe Θ, errechnet für jede Probekomponente aus den an Silicagel bzw. an den stationären Phasen 9 und 19 erhaltenen k'-Werten nach folgender Gleichung:

$$\Theta = \frac{k'_2 - k'_1}{k'_1} \qquad \text{(Gl. 9)}$$

läßt sich die Fähigkeit der oberflächenständigen Molekel, π-Komplexe zu bilden, charakterisieren (53).

Abb. 29, 30 und 31 enthalten die relativen Retentionen geordnet nach stationären Phasen, entsprechend der chemischen Konstitution der oberflächengebundenen Molekel im Vergleich mit Silicagel.

Während die relativen Retentionen in Abb. 29 der Kolonnen 2, 3 und 5 für Aromaten und Insektizide sich wenig von den an Silicagel ermittelten unterscheiden, zeigen sich deutliche Verringerungen für Äther, EME, Anisol und p-Nitrotoluol in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe und der Oberflächenbedeckung, analog dem Verhalten der k'-Werte. Ähnlichen Verlauf zeigen die r_{12} -Werte für die Kolonnen 9 und 19, während sie für polare Substanzen mit zunehmendem Platzbedarf ansteigen (Kolonnen 2, 3 und 5, Abb. 29). Die relativen Retentionen der Kolonne 6 bewegen sich für die Aromaten durch den Einfluß der polaren $-SO_3H$ -Gruppe über den entsprechenden Werten des Silicagels, während Kolonne 8 aus den schon diskutierten sterischen Gesichtspunkten kleinere r_{12} -Werte als Kolonne 7 aufweist.

Deutliche Änderungen für die Schiffschen Basen als oberflächenständige Molekel beschränken sich auf polare Substanzen. Die geringfügigen Änderungen für Aromaten im Vergleich zu Silicagel beruhen auf den relativ großen Platzbedarfswerten und damit der Beeinflussung des Sorptionsgeschehens durch unumgesetzte Silanolgruppen.

Tabelle 30

Kolonne 1 Silicagel Probe	k'	Kolonne 9 ≡Si-N(CH_3)-(CH_2)$_2$-CN k'	Θ	Kolonne 19 ≡Si-NH-(CH_2)$_2$-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2-p k'	Θ
Benzol	0,4	0,3	- 0,33	0,32	- 0,25
Thionaphthen	0,76	0,94	0,24	1,46	0,92
1,5-Dimethylnaphthalin	0,8	0,78	-	1,17	0,465
Acenaphthen	1,11	1,47	0,32	2,5	1,25
9,10-Dihydrophenanthren	1,3	1,22	-	1,8	0,39
Anthracen	1,41	2,4	0,7	3,64	1,58
Phenanthren	1,43	2,38	0,68	3,9	1,73
Fluoren	1,95	3,43	0,76	6,62	2,4
2-Phenylnaphthalin	1,92	2,68	0,4	4,1	1,13
Fluoranthen	1,98	4,23	1,13	4,74	1,38
1,2-Benzofluoren	2,43	4,35	0,79	5,6	1,3
p,p'-DDT	1,47	2,04	0,39	4,23	1,88

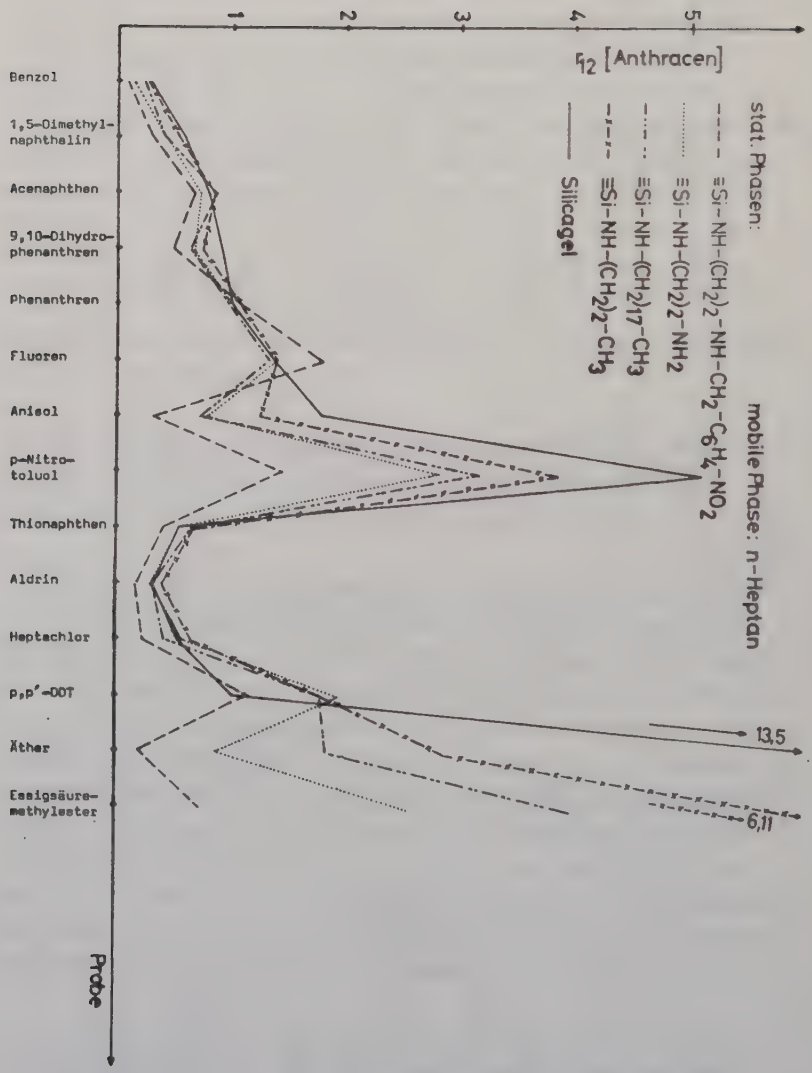

mobile Phase: n-Heptan
stat. Phasen:
≡Si-NH-(CH2)2-NH-CH2-C6H4-NO2
≡Si-NH-(CH2)2-NH2
≡Si-NH-(CH2)17-CH3
≡Si-NH-(CH2)2-CH3
Silicagel
k'2 [Anthracen]
1
2
3
4
5
Benzol
1,5-Dimethyl-naphthalin
Acenaphthen
9,10-Dihydro-phenanthren
Phenanthren
Fluoren
Anisol
p-Nitro-toluol
Thionaphthen
Aldrin
Heptachlor
p,p'-DDT
Äther
Essigsäure-methylester
13,5
6,11
Probe

Abb. 29

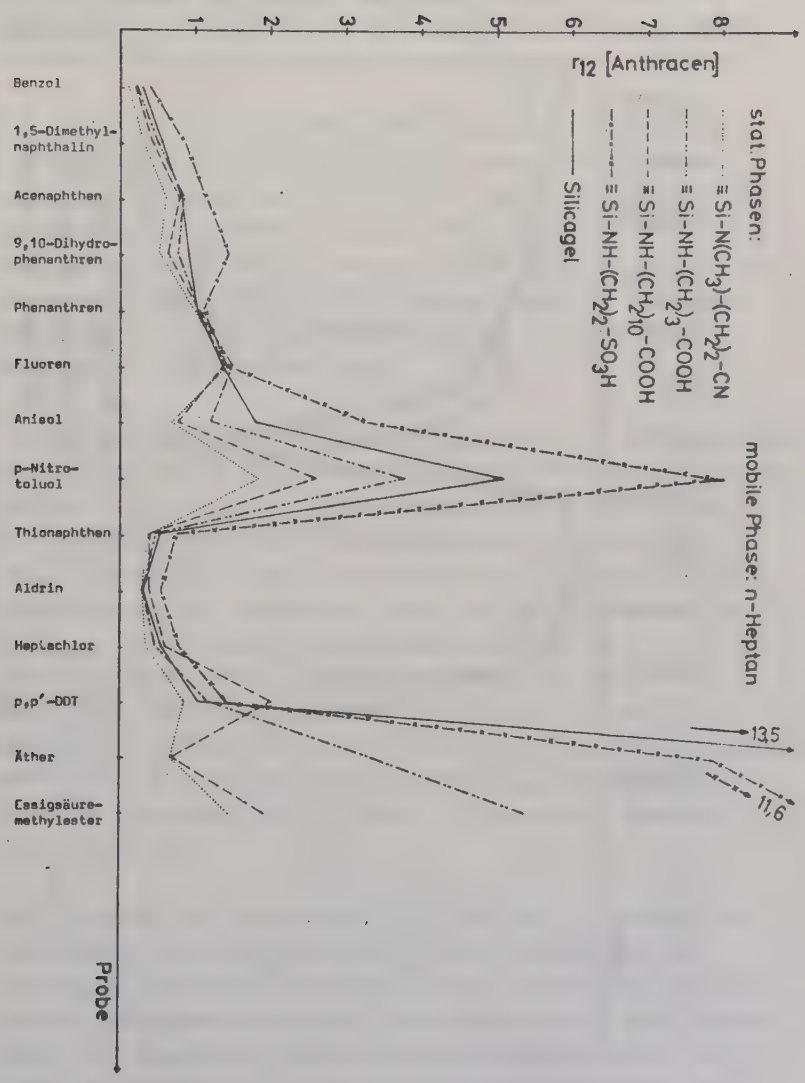

r12 [Anthracen]
1
2
3
4
5
6
7
8
stat. Phasen:
≡ Si-N(CH3)-(CH2)2-CN
≡ Si-NH-(CH2)3-COOH
≡ Si-NH-(CH2)10-COOH
≡ Si-NH-(CH2)2-SO3H
Silicagel
mobile Phase: n-Heptan
13,5
11,6
Benzol
1,5-Dimethyl-naphthalin
Acenaphthen
9,10-Dihydro-phenanthren
Phenanthren
Fluoren
Anisol
p-Nitro-toluol
Thionaphthen
Aldrin
Heptachlor
p,p'-DDT
Äther
Essigsäure-methylester
Probe

Abb. 30

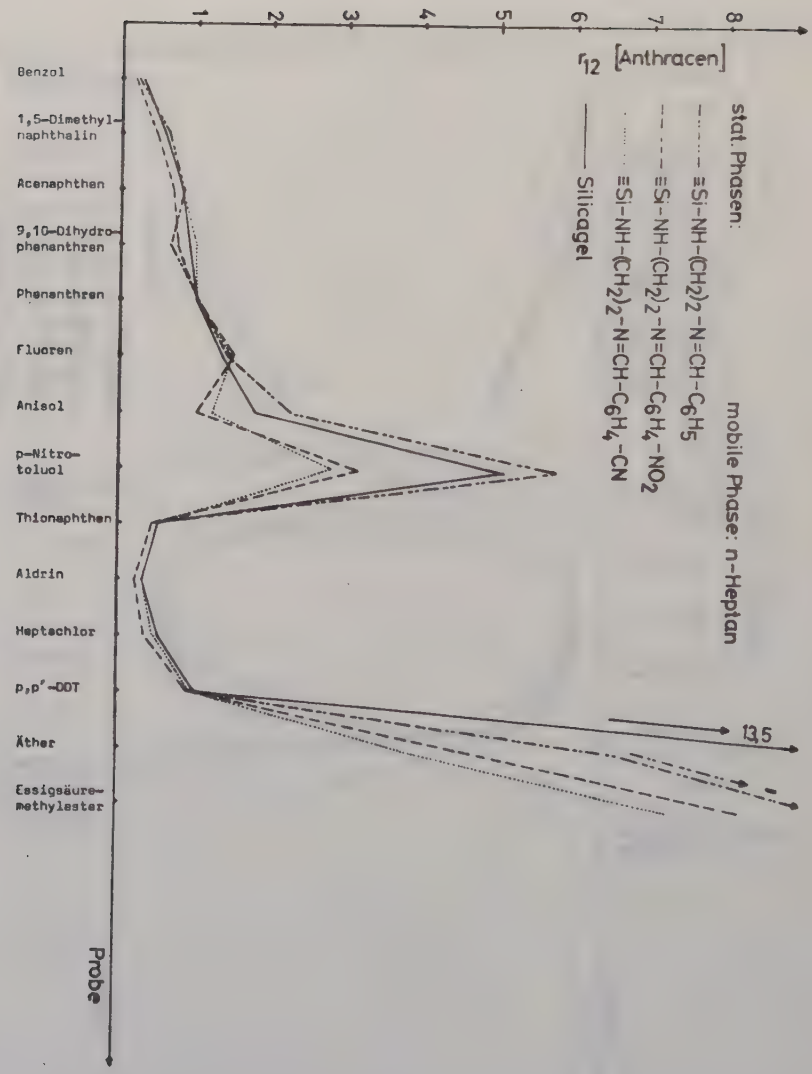

stat. Phasen:
mobile Phase: n-Heptan
≡Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H5
≡Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-NO2
≡Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-CN
Silicagel
r12 [Anthracen]
1
2
3
4
5
6
7
8
13,5
Benzol
1,5-Dimethyl-naphthalin
Acenaphthen
9,10-Dihydro-phenanthren
Phenanthren
Fluoren
Anisol
p-Nitro-toluol
Thionaphthen
Aldrin
Heptachlor
p,p'-DDT
Äther
Essigsäure-methylester
Probe

Abb. 31

In die Diskussion der k'-Werte bzw. relativen Retentionen, erhalten aus den Messungen mit Methanol und Wasser, ist die Fähigkeit des Eluenten zur Wechselwirkung mit der stationären Phase sowie der Blockierung oberflächenständiger Gruppen einzubeziehen.

Die an den stationären Phasen aus den Messungen mit Methanol resultierenden k'-Werte bewegen sich für die meisten Probesubstanzen unter 0,5; Trennungen sind folglich unter den gewählten Bedingungen (Kolonnenlänge, Teilchengröße etc.) nicht durchführbar. Die in Abb. 32 - 35 dargestellten relativen Retentionen sollen folglich in erster Linie den Einfluß der funktionellen Gruppen bei Verwendung einer polaren mobilen Phase charakterisieren, wobei nur deutliche Effekte herangezogen werden sollen.

Im Vergleich zu Silicagel ergeben sich nahezu für alle Phasen kleinere relative Retentionen für Alkohole und Glycole, während sie für Benzolderivate in vergleichbarer Größenordnung liegen. An den Kolonnen 5, 7 und 9 ergeben sich aufgrund der jeweils oberflächenständigen $-NH_2$, -COOH bzw. -CN -Gruppe spezifische Wechselwirkungen mit den Carbonylgruppen des Acetylacetons sowie der Carboxylgruppe der Essigsäure, so daß die relativen Retentionen große Werte annehmen. Während die relativen Retentionen für Heterocyclen an allen angegebenen stationären Phasen sowohl größere als auch kleinere Werte als an Silicagel annehmen, zeigt sich für die Phase mit dem Octadecylrest (Kolonne 3) im Vergleich zu Silicagel und der $\equiv Si-NH-(CH_2)_{10}-COOH$ -Phase eine deutliche Vergrößerung der r_{12} -Werte gegenüber diesen Probesubstanzen (Abb. 33).

Eine Erklärung für das Verhalten der mit Methanol als mobile Phase untersuchten stationären Phasen kann in der Wechselwirkung der Silanolgruppen und den funktionellen Gruppen gleichermaßen mit dem Eluenten gefunden werden; während oberflächenständige polare Gruppen durch H - Brückenbindung mehr oder weniger blockiert werden, ergeben sich diese Wechselwirkungen an Kolonne 3 zumindest für den aufgebrachten organischen Alkylrest nicht, so daß dieser die Sorption bestimmt. Dies dürfte gleichzeitig eine Erklärung für das Sorptionsverhalten der Heterocyclen an dieser Phase sein.

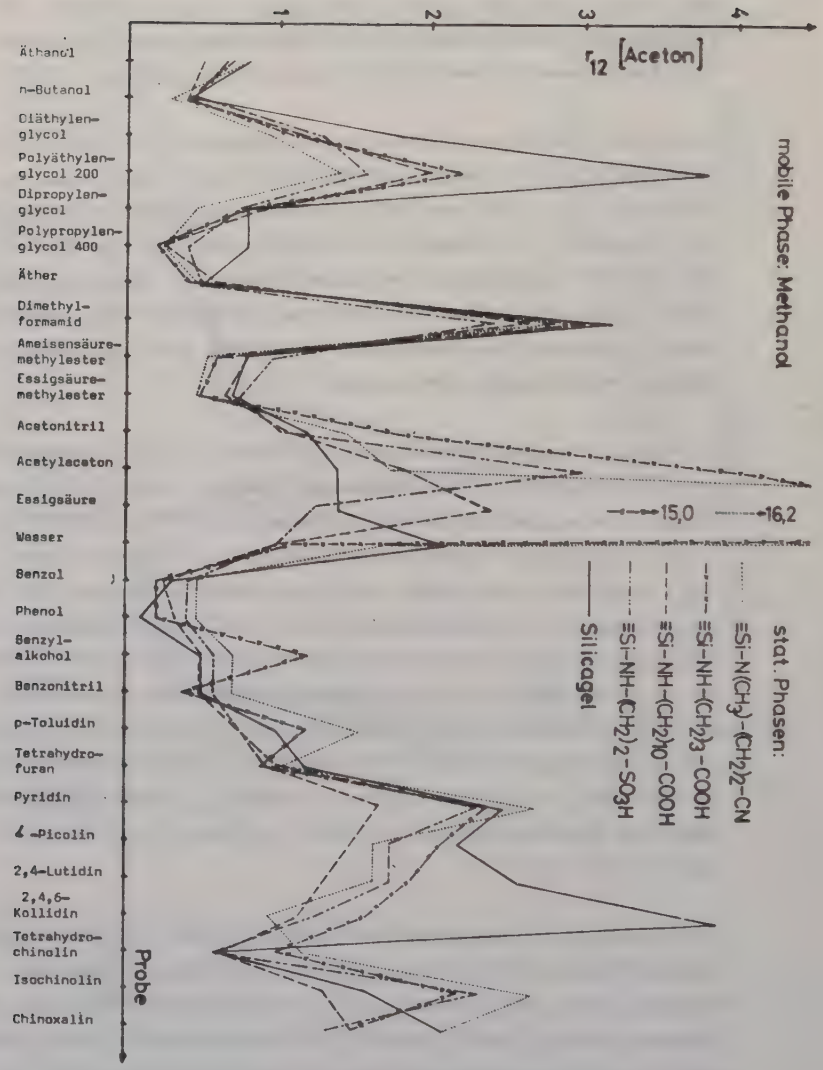

1
2
3
4
r_{12} [Aceton]
mobile Phase: Methanol
Äthanol
n-Butanol
Diäthylen-glycol
Polyäthylen-glycol 200
Dipropylen-glycol
Polypropylen-glycol 400
Äther
Dimethyl-formamid
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Acetonitril
Acetylaceton
Essigsäure
Wasser
Benzol
Phenol
Benzyl-alkohol
Benzonitril
p-Toluidin
Tetrahydro-furan
Pyridin
4-Picolin
2,4-Lutidin
2,4,6-Kollidin
Tetrahydro-chinolin
Isochinolin
Chinoxalin
Probe
15,0
16,2
stat. Phasen:
≡Si-N(CH3)-(CH2)2-CN
≡Si-NH-(CH2)3-COOH
≡Si-NH-(CH2)10-COOH
≡Si-NH-(CH2)2-SO3H
Silicagel

Abb. 32

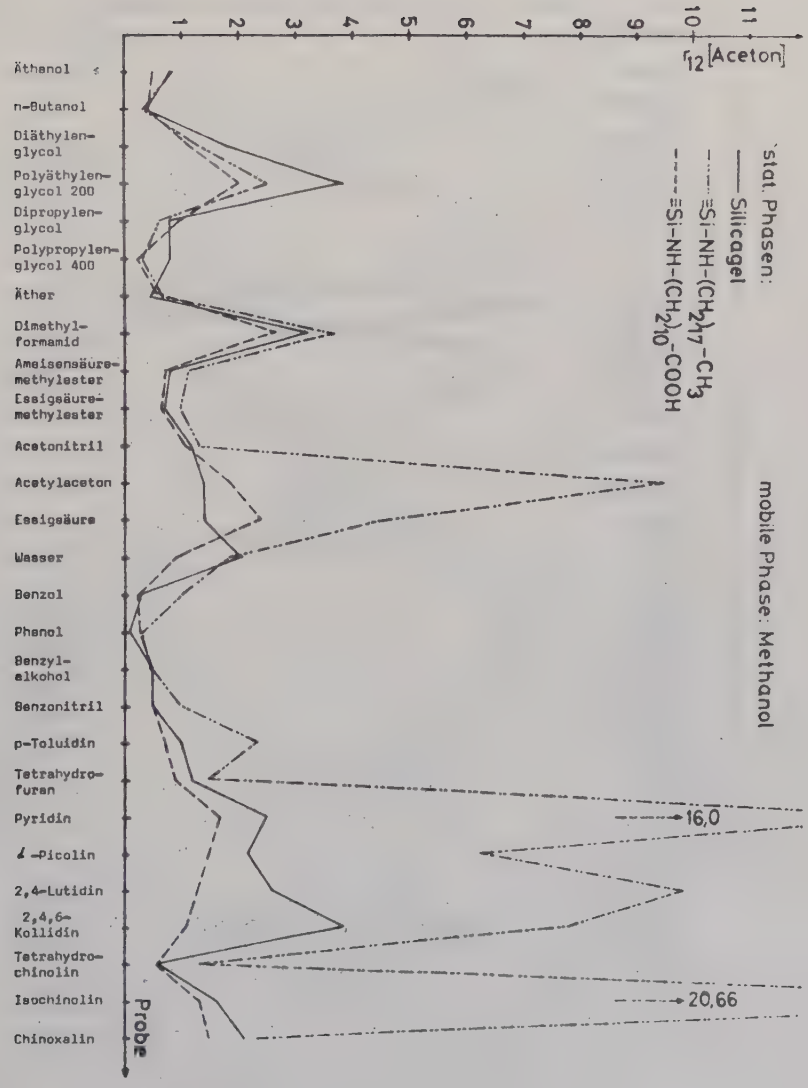

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
r12 [Aceton]
stat. Phasen:
Silicagel
≡Si-NH-(CH2)17-CH3
≡Si-NH-(CH2)10-COOH
mobile Phase: Methanol
Äthanol
n-Butanol
Diäthylen-glycol
Polyäthylen-glycol 200
Dipropylen-glycol
Polypropylen-glycol 400
Äther
Dimethyl-formamid
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Acetonitril
Acetylaceton
Essigsäure
Wasser
Benzol
Phenol
Benzyl-alkohol
Benzonitril
p-Toluidin
Tetrahydro-furan
Pyridin
α-Picolin
2,4-Lutidin
2,4,6-Kollidin
Tetrahydro-chinolin
Isochinolin
Chinoxalin
Probe
16,0
20,66

Abb. 33

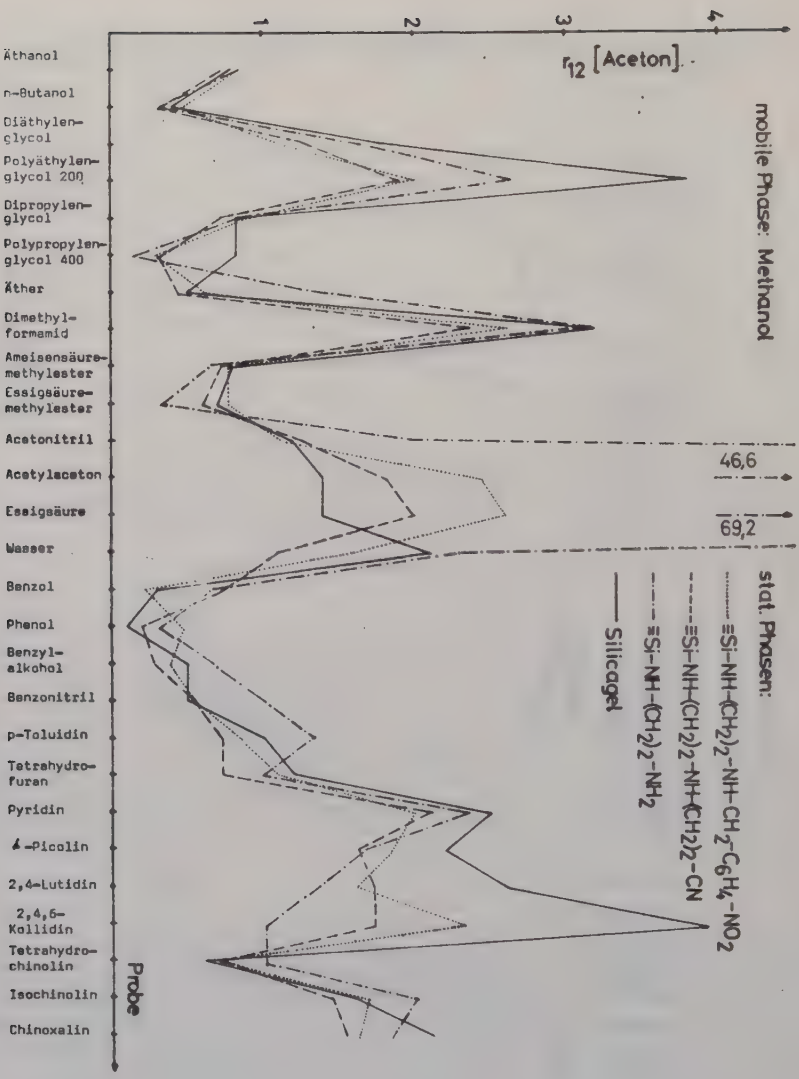

1
2
3
4
r_{12} [Aceton]
mobile Phase: Methanol
stat. Phasen:
≡Si-NH-(CH2)2-NH-CH2-C6H4-NO2
≡Si-NH-(CH2)2-NH-(CH2)2-CN
≡Si-NH-(CH2)2-NH2
Silicagel
46,6
69,2
Äthanol
n-Butanol
Diäthylen-glycol
Polyäthylen-glycol 200
Dipropylen-glycol
Polypropylen-glycol 400
Äther
Dimethyl-formamid
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Acetonitril
Acetylaceton
Essigsäure
Wasser
Benzol
Phenol
Benzyl-alkohol
Benzonitril
p-Toluidin
Tetrahydro-furan
Pyridin
4-Picolin
2,4-Lutidin
2,4,6-Kollidin
Tetrahydro-chinolin
Isochinolin
Chinoxalin
Probe

Abb. 34

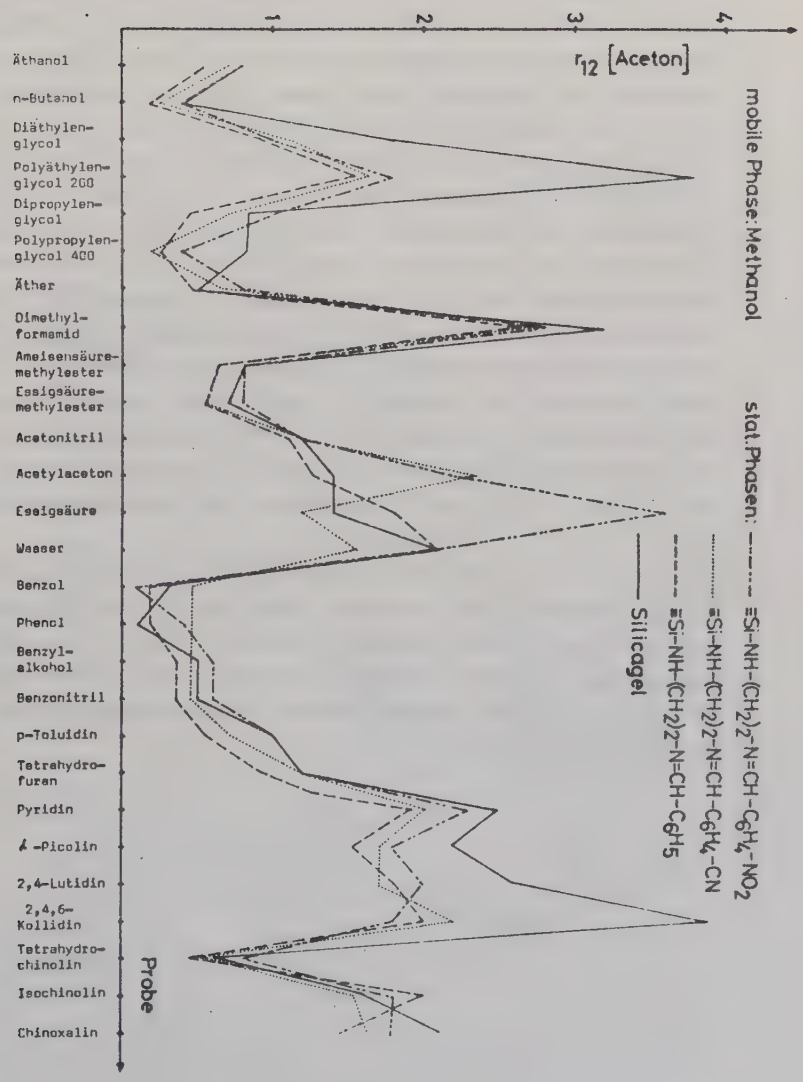

mobile Phase: Methanol
stat. Phasen: ------ ≡Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-NO2
..... ≡Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-CN
- - - - ≡Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H5
——— Silicagel
r12 [Aceton]
1
2
3
4
Äthanol
n-Butanol
Diäthylen-glycol
Polyäthylen-glycol 200
Dipropylen-glycol
Polypropylen-glycol 400
Äther
Dimethyl-formamid
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Acetonitril
Acetylaceton
Essigsäure
Wasser
Benzol
Phenol
Benzyl-alkohol
Benzonitril
p-Toluidin
Tetrahydro-furan
Pyridin
4-Picolin
2,4-Lutidin
2,4,6-Kollidin
Tetrahydro-chinolin
Isochinolin
Chinoxalin
Probe

Abb. 35

Die Abbildungen 36, 37 und 38 enthalten die relativen Retentionen aus den Messungen mit Wasser als mobiler Phase. Auch hier zeigt sich, besonders für die an Silicagel ermittelten r_{12} -Werte, daß die Silanolgruppen des Festkörpers durch Wasser weitgehend blockiert werden und das Sorptionsgeschehen hauptsächlich von den oberflächenständigen Gruppierungen bestimmt wird. Für die Kolonnen mit $-NH_2$, $-SO_3H$ und -COOH -Gruppen (Kolonnen 5, 6 und 7) zeigt sich für die relativen Retentionen, daß deren Werte mit Silicagel bzw. untereinander bezüglich der Größenordnung vergleichbar sind. Dies läßt sich aus der relativ großen Polarität dieser funktionellen Gruppen und der daraus resultierenden Wechselwirkungen mit Wasser erklären. Stationäre Phasen, die über weniger polare oberflächenständige Gruppen verfügen, weisen umgekehrt, unabhängig vom Platzbedarf, größere Werte für die relativen Retentionen auf. Dies läßt sich am Verlauf der relativen Retentionen für die Kolonnen 3 (Abb. 36) und 16 (Abb. 38) sowie der Kolonnen 9 und 17 (Abb. 37) mit oberflächenständigen -CN -Gruppen verdeutlichen.

An allen Kolonnen kann jedoch ein den Messungen mit unpolaren mobilen Phasen entgegengesetztes Verhalten für die Sorption von Probesubstanzen beobachtet werden; mit abnehmender Polarität der Probesubstanzen nehmen deren Retentionszeiten bzw. relative Retentionen zu. Dieses Verhalten zeigt sich besonders deutlich am Beispiel der Alkohole für die Kolonnen 3 und 16.

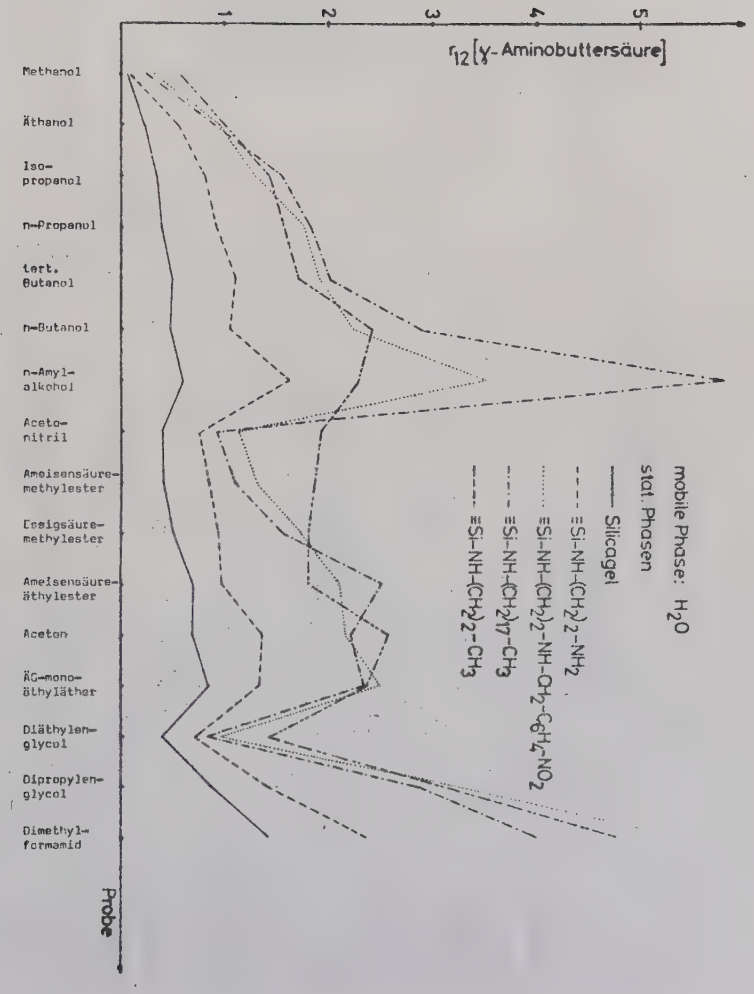

1
2
3
4
5
r_{12} [γ-Aminobuttersäure]
Methanol
Äthanol
Iso-propanol
n-Propanol
tert. Butanol
n-Butanol
n-Amyl-alkohol
Aceto-nitril
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Ameisensäure-äthylester
Aceton
ÄG-mono-äthyläther
Diäthylen-glycol
Dipropylen-glycol
Dimethyl-formamid
Probe
mobile Phase: H_2O
stat. Phasen
Silicagel
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH_2
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-NH-CH_2-C_6H_4-NO_2
≡Si-NH-$(CH_2)_{17}$-CH_3
≡Si-NH-$(CH_2)_2$-CH_3

Abb. 36

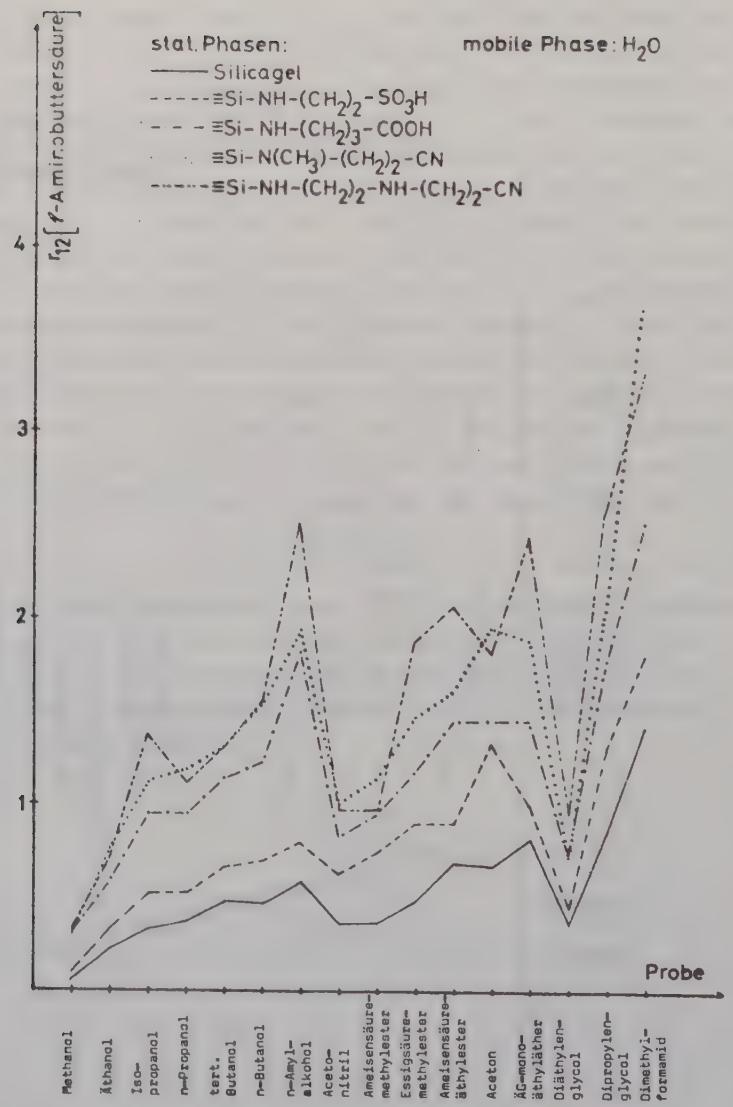

stat. Phasen:
mobile Phase: H_2O
Silicagel
$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-SO_3H$
$\equiv Si-NH-(CH_2)_3-COOH$
$\equiv Si-N(CH_3)-(CH_2)_2-CN$
$\equiv Si-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$
r_{12}[γ-Aminobuttersäure]
4
3
2
1
Probe
Methanol
Äthanol
Iso-propanol
n-Propanol
tert. Butanol
n-Butanol
n-Amyl-alkohol
Aceto-nitril
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Ameisensäure-äthylester
Aceton
Äc-mono-äthyläther
Diäthylen-glycol
Dipropylen-glycol
Dimethyl-formamid

Abb. 37

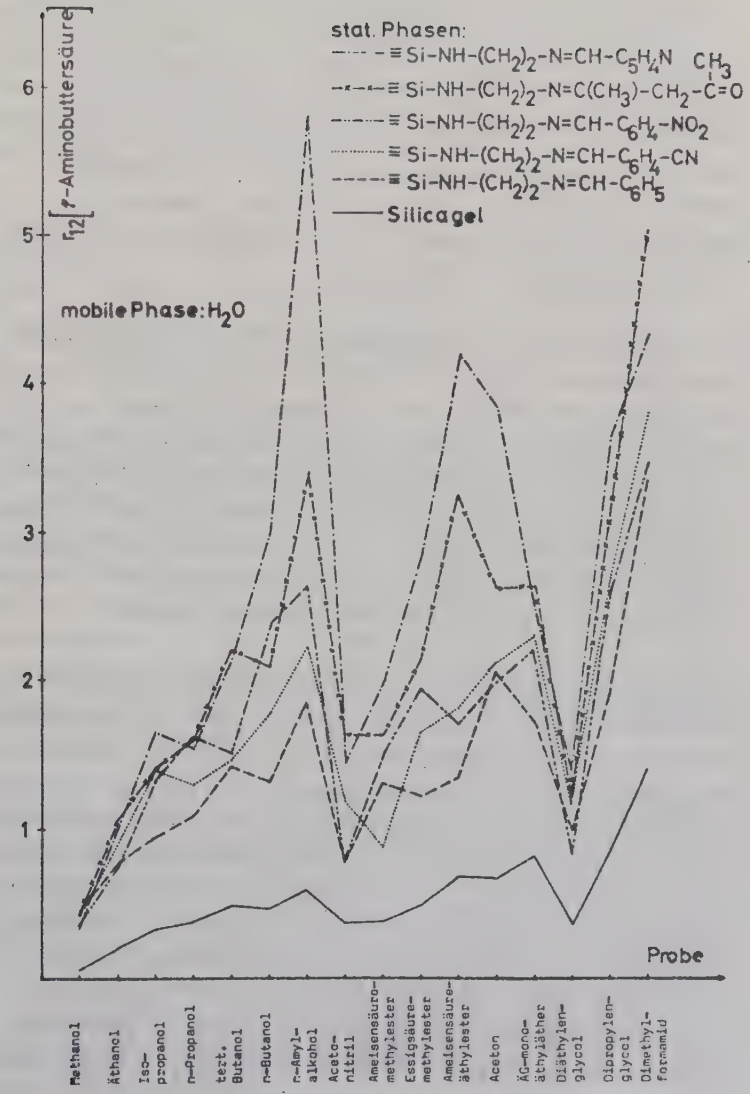

stat. Phasen:
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH-C5H4N CH3
≡ Si-NH-(CH2)2-N=C(CH3)-CH2-C=O
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-NO2
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H4-CN
≡ Si-NH-(CH2)2-N=CH-C6H5
Silicagel
mobile Phase: H2O
r12 [γ-Aminobuttersäure]
Probe
Methanol
Äthanol
Iso-propanol
n-Propanol
tert. Butanol
n-Butanol
n-Amyl-alkohol
Aceto-nitril
Ameisensäure-methylester
Essigsäure-methylester
Ameisensäure-äthylester
Aceton
Äthylen-mono-äthyläther
Diäthylen-glycol
Dipropylen-glycol
Dimethyl-formamid

Abb. 38

7.2. Bandenverbreiterung

Die den Massentransport beschreibenden C-Terme sind zusammen mit den k'-Werten und relativen Retentionen der entsprechenden Probesubstanzen für die Messungen mit n-Heptan und Methanol in Tabelle 26, für die Messungen mit Wasser in Tabelle 27 zusammengestellt. Zur Bestimmung der C-Terme wurden stationäre Phasen, deren oberflächenständige Molekel relativ kleinen Oberflächenplatzbedarf aufweisen, ausgewählt. Es ist der Einfluß des k'-Wertes auf die Massentransportgeschwindigkeit sowie deren Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung zu untersuchen.

Für die Messungen mit n-Heptan bewegen sich die C-Terme an allen Phasen für Anisol (69 - 89 msec) und für p-Nitrotoluol (71 - 95,5 msec) in vergleichbarer Größenordnung. Ein Anstieg der C-Terme mit zunehmender Größe des k'-Wertes ist nicht festzustellen. Ein gegenüber Silicagel verbessertes kinetisches Verhalten zeigen die Kolonnen 5, 7 und 13 für Anisol und p-Nitrotoluol, während die übrigen C-Terme miteinander vergleichbar sind oder größere Werte als für Silicagel aufweisen. Diese drei Kolonnen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ω-ständige, stark polare funktionelle Gruppen aufweisen.

Spezifische Einflüsse der jeweils an der Oberfläche vorliegenden funktionellen Gruppe sowie der Konfiguration der oberflächenständigen Gesamtmolekel auf den Massentransport sind somit beim Vergleich der ermittelten kinetischen Daten erkennbar; jedoch ist eine systematische Interpretation unter diesen Gesichtspunkten für manche Phasen nicht möglich. So wird an der Phase 9, im Oberflächenplatzbedarf den Phasen 5 und 7 vergleichbar, keine Verbesserung der C-Terme erzielt. Schreibt man dies der relativ schwachen Polarität der -CN -Gruppe zu, so ließe sich daraus folgern, daß der Massentransport von der funktionellen Gruppe weitgehend mitbestimmt wird. Unter diesem Gesichtspunkt könnten die im Vergleich zu Kolonne 19 geringeren C-Terme an Kolonne 13 (beide Phasen enthalten $-NO_2$ -Gruppen) trotz

deren größerem Oberflächenplatzbedarf erklärt werden, da letztere zusätzlich die -N=CH- -Gruppierung als funktionelle Gruppe im Molekül enthält. Die Annahme, daß bei vergleichbarem Bedeckungsgrad der Massentransport durch relativ große an die Oberfläche gebundene Gruppen begünstigt wird, indem durch Abschirmung die unumgesetzten Silanolgruppen für die Probesubstanzen unzugänglich werden, bestätigt sich durch die an Kolonne 3 ermittelten C-Terme nicht.

Vergleicht man alle aus den Messungen mit n-Heptan, Methanol und Wasser ermittelten C-Terme, so wurden aus den Messungen mit Methanol optimale C-Terme bestimmt. Sie liegen für alle untersuchten Phasen, mit Ausnahme der für Pyridin an den Kolonnen 5 und 19 erhaltenen Werte, in vergleichbaren Größenordnungen.

Bei der Bestimmung der C-Terme mit Wasser als Eluenten zeigt sich für die Aminosäuren an nahezu allen untersuchten Kolonnen eine zum Teil deutliche Verbesserung des Massentransports gegenüber Silicagel; dies gilt auch für n-Butanol und Essigsäuremethylester (EME) an Kolonne 5 sowie EME an Kolonne 9. Mit Silicagel vergleichbare C-Terme werden an Kolonne 7 für Diäthylenglycol (DiÄG) und EME, an Kolonne 9 für n-Butanol und DiÄG und an Kolonne 14 für EME erhalten, während die Kolonnen 3 und 19 für n-Butanol, DiÄG und EME bzw. Kolonne 14 für n-Butanol und DiÄG, eine erhebliche Verschlechterung der kinetischen Daten gegenüber Silicagel aufweisen.

Berücksichtigt man bei der Diskussion dieser Ergebnisse die entsprechenden relativen Retentionen für n-Butanol, DiÄG und EME, so läßt sich mit wachsender Größe der oberflächenständigen Gruppierung bzw. der Abnahme deren Polarität, allgemein eine Verschlechterung der C-Terme feststellen. Während bei den Messungen mit Wasser an allen stationären Phasen eine von der Art der Oberflächenmodifizierung abhängige Verbesserung der relativen Retentionen stattfand, tritt jedoch gleichermaßen eine Verschlechterung des kinetischen Verhaltens, mit Ausnahme der untersuchten Aminosäuren, ein.

Für die Analysengeschwindigkeit n/t, berechnet für die zur Bestimmung der C-Terme verwendeten Probesubstanzen, ergeben sich deutliche Verbesserungen an nahezu allen Kolonnen für Anisol und p-Nitrotoluol, Dimethylformamid, Diäthylenglycol und die Aminosäuren.
Eine wesentliche Verbesserung der N/t Werte durch Modifizierung der Silicageloberfläche ist jedoch an nur wenigen Kolonnen feststellbar.

8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Erstmalig in der Literatur wurden in dieser Arbeit stationäre Phasen auf Basis der ≡Si-N= Bindung hergestellt und flüssigkeitschromatographisch systematisch untersucht. Präparationsvorschriften für 21 stationäre Phasen auf Silicagelbasis werden beschrieben. 18 von diesen Phasen wurden flüssigkeitschromatographisch getestet, d.h. die relativen Retentionen, Kapazitätsverhältnisse und relativen Bandenverbreiterungen h, Analysengeschwindigkeiten für verschiedenartige Probesubstanzen untersucht bzw. tabellarisch oder graphisch dargestellt. Als Bezugskolonnenführung diente das unmodifizierte Silicagel. Es gelang nur teilweise, von der chemischen Struktur bzw. Größe der organischen Molekel die Änderungen der relativen Retentionen bzw. der Massentransportgeschwindigkeiten zu deuten. Dazu müßten wesentlich mehr statistisch auswertbare Daten vorliegen. Etwas systematischer konnte der Einfluß der verschiedenen Eluenten (n-Heptan, Methanol, Wasser) auf die Trenneigenschaften an den neuartigen stationären Phasen gedeutet werden.

Aus den für die stationären Phasen erhaltenen Ergebnissen kann zusammenfassend gefolgert werden, daß das Sorptionsverhalten bei Verwendung einer unpolaren mobilen Phase vom Grad der Oberflächenbedeckung und der chemischen Beschaffenheit der oberflächenständigen Molekel entscheidend beeinflußt wird; der Einfluß der unumgesetzten Silanolgruppen kann jedoch nicht vernachlässigt werden. Als ungeeigneter Eluent erwies sich Methanol, da die Retentionszeiten an den modifizierten Phasen gegenüber Silicagel im Hinblick auf Trennungen von Probesubstanzen nicht entscheidend beeinflußt werden konnten.
Mit Wasser als mobiler Phase hingegen sind spezifische Wechselwirkungen der Probesubstanzen mit der modifizierten Oberfläche je nach deren Struktur beweisbar; jedoch weisen hier, im Gegensatz zu den Messungen mit n-Heptan, polare Substanzen geringere Retentionszeiten auf als unpolare.

Der Einfluß der Modifizierung auf den Massentransport ist je nach mobiler Phase und jeweils verwendeten Probesubstanzen unterschiedlich.

Deutliche Verbesserungen der C-Terme gegenüber Silicagel sind an einigen stationären Phasen für die Messungen mit n-Heptan bzw. Wasser als Eluenten nachweisbar.

Um das Sorptions- bzw. Massentransportgeschehen noch günstiger zu gestalten, sollte versucht werden, die Zahl der unumgesetzten Silanolgruppen noch weiter zu verringern und durch die entsprechenden oberflächenständigen Gruppierungen zu ersetzen. Da in der LC zur Trennung von Substanzen auch Pufferlösungen unterschiedlichen pH-Werts benötigt werden, müssen weitere, vor allem hydrolysestabile Phasen durch geeignete Modifizierung entwickelt werden (evtl. auf Basis der ≡Si-C≡-Bindung).
Der Einfluß der mobilen Phase auf das Sorptionsgeschehen ist mit anderen, evtl. weniger polaren Eluenten als Methanol, z.B. Methylenchlorid sowie Lösungsmittelgemischen zu untersuchen.

9. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

A	Term für die longitudinale Streudiffusion
C	Massentransportterm
DiÄG	Diäthylenglycol
DMF	Dimethylformamid
d_p	Teilchendurchmesser
EME	Essigsäuremethylester
η	Viskosität der mobilen Phase
$h = \frac{L}{16}\left(\frac{w}{t_R}\right)^2$	relative Peakverbreiterung
i.D.	Innendurchmesser einer Kolonne
$K = \frac{\bar{u} \cdot \eta \cdot L}{\Delta p}$	Permeabilität
$k' = \frac{t_R - t_o}{t_o}$	Kapazitätsverhältnis
L	Kolonnenlänge
LC	Flüssigkeitschromatographie
N	effektive Bodenzahl
n	theoretische Bodenzahl
Δp	Druckabfall entlang der Kolonne
$r_{12} = \frac{k'_2}{k'_1}$	relative Retention
T	Temperatur
t	Zeit
t_o	Retentionszeit eines Inertpeaks
t_R	Retentionszeit eines retardierten Peaks
$\theta = \frac{k'_2 - k'_1}{k'_1}$	Erklärung auf S. 154
$\bar{u} = \frac{L}{t_o}$	zeitgemittelte lineare Strömungsgeschwindigkeit
w	Peakbreite

10. LITERATURVERZEICHNIS

(1) Boehm H.P., Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 227 (1968)

(2) Kiselev A.V., Kholloidny Zhurnal, 2, 17 (1936)

(3) Kiselev A.V., in "Gas Chromatography 1964" (Brighton) edited by A. Goldup, The Institute of Petroleum (London) S. 238

(4) Fripiat J.J., Uytterhoeven J., J. Phys. Chem. 66, S. 800 (1962)

(5) Egorow M.M., Kulividze W.I., Kisselev V.F., Krassilnikow K.G., Kolloid-Zeitschrift Bd. 212, Heft 2, S. 126 (1966)

(6) Iler R.K., "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell University Press, Ithaca (New York) S. 238 ff. (1955)

(7) Stöber W., Kolloid-Z. 145, 17 (1956)

(8) Schäfer H., Etzel K., Z. anorg. allgem. Chem., 301, 137 (1959)

(9) Glemser O., Rieck G., Z. f. anorg. allgem. Chem., 297, S. 175 (1958)

(10) Horvath C., in "The Practice of Gas Chromatography", Eds. L.S. Ettre, A. Zlatkis, Interscience, New York, 1967

(11) Boehm H.P., Schneider M., Z. anorg. allgem. Chem., 301, 326 (1959)

(12) Wistuba H., Dissertation, Universität Heidelberg (1967)

(13) Digiorgio P.A., Sommer L.H., Whitmore F.C., J. Amer. Chem. Soc., 68, 344 (1946)

(14) Wartmann J., Deuel H., Helvetica Chimica Acta, 42, (1959)

(15) Aue, Hastings, Journal of Chromatography, 4115 (1969)

(16) Iler R.K., USA-Patent Nr. 2654149 (1953)

(17) Borger G., Chem. Weekblad, 38, 42 (1941)

(18) Unger K., Berg K., Gallei E., Kolloid-Zeitschrift u. Zeitschrift für Polymere, 234, 2, 1108 - 1114 (1969)

(19) Berg K., Dissertation, TH-Darmstadt (1970)

(20) Zlatkis A., Hishta C., Bomstein J., in: "Advances in Gas Chromatography" (1967)

(21) Kiselev A.V., Stcherbakowa K.D., Gas Chromatographie, Akademie Verlag, Berlin (1962)

(22) Kiselev A.V., Gas Chromatography (1962), Butterworths Sci. Publ., London (1963)

(23) Al-Taiar A.H., Lindsay Smith J.R., Waddington D.J., Journal of Chromatographic Science, 8, 169 (1970)

(24) Unger K., Berg K., Z. Naturforschg., 24b, 454 (1969)

(25) Halász I., Engelhardt H., Aßhauer J., Karger B.L., Anal. Chem., 42, No. 12, 1460 (1970)

(26) Halász I., Sebestian I., Angew. Chem., 81, 464 (1969)

(27) Kroneisen A., Dissertation, Frankfurt/M., 1969

(28) Cowan C.T., White D., Trans. Faraday Soc., 54 S. 691 ff. (1957)

(29) Barrer R.M., Reay J.S.S., Trans. Faraday Soc., 53 S. 1253 ff. (1957)

(30) Barrer R.M., Hampton M.G., Trans. Faraday Soc., 53 S. 1462 (1957)

(31) Deuel H., Huber G., Iberg R., Helvetica Chimica Acta, 33 S. 1229 ff. (1950)

(32) Schreiner G., Angew. Chemie, 76, 99 (1964)

(33) Schneider M., Diplomarbeit, TH-Darmstadt (1957)

(34) Folman M., Trans. Faraday Soc., 57, 1000 (1961)

(35) Gilman H., Hofferth B., Melvin H.W., Dunn G.E., J. Am. Chem. Soc. 72, 5767 (1950)

(36) Fessenden R., Fessenden J.S., Chem. Rev. 61, S. 361 (1961)

(37) Noll W., Chemie u. Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim (1968)

(38) Voorhoeve, Organohalosilanes S. 306 ff. (1967)

(39) Larsson E., Acta Chem. Scand. 8, 1084 (1954)

(40) Rosnati L., Gazz. chim. ital. 78, 516 (1948); Chem. Abstracts 43, 1005 (1949)

(41) Larsson E., Svensk. kem. Tidskr. 61, 59 (1949)

(42) Sebestian I., Dissertation, Universität Frankfurt/M., (1969)

(43) Uihlein M., Dissertation, Universität Saarbrücken (1971) (S. 38)

(44) Halász I., Heine E., in: "Progress in Gas Chromatography", Ed.: J.H. Purnell, J. Wiley, New York, 1968, S. 153

(45) van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg J., Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956)

(46) Deininger G., Halász I., J. Chromat. Sci. 60, S. 65 (1971)

(47) Halász I., Kroneisen A., Gerlach H.O., Walkling P., Z. anal. Chem., 234, 81 (1968)

(48) Deininger G., Halász I., "Advances in Chromatography" (Ed.: A. Zlatkis), 1970, S. 336

(49) Deininger G., Halász I., J. Chromat. Sci. 9, S. 83 (1971)

(50) Rößler G., Dissertation, Universität Saarbrücken (1971)

(51) Naefe M., Dissertation, Universität Frankfurt/M., (1970)

(52) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen II, Berlin (1923)

(53) Karger B.L., Martin M., Loheac J., Guiochon G., wird veröffentlicht

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. I. Halász am Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/M., durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. I. Halász, danke ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sowie für zahlreiche Anregungen und Ratschläge.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/M., Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danke ich für die Möglichkeit, in seinem Hause zu arbeiten.

Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Sonderforschungsbereich 52 Analytik Saarbrücken für die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank

Herrn Privat-Dozent Dr. H. Kelker und den Farbwerken Hoechst AG für die Ausführung organischer Elementaranalysen

Herrn Dr. I. Sebestian für Ratschläge zur Durchführung dieser Arbeit sowie allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. I. Halász für klärende Diskussionen.